

**MODIFIKASI STRUKTUR ETIL ESTER DARI CPO (*CRUDE
PALM OIL*) MENGGUNAKAN REAKSI OKSIDASI KMnO_4
DENGAN VARIASI WAKTU REAKSI**



Skripsi

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Meraih Gelar Sarjana Sains (S.Si)
pada Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Alauddin Makassar

Oleh

DIAN RIZKY AWALIYAH
NIM: 60500112005

FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UIN ALAUDDIN MAKASSAR
2016

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Mahasiswa yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Dian Rizky Awaliyah
NIM : 60500112005
Tempat/Tgl. Lahir : Pare-pare/03 Januari 1995
Jurusan : Kimia
Fakultas : Sains dan Teknologi
Alamat : BTN Saumata Indah
Judul :Modifikasi Struktur Etil Ester dari CPO (*Crude Palm Oil*)
Menggunakan Reaksi Oksidasi KMnO_4 Dengan Variasi Waktu Reaksi

Menyatakan dengan sesungguhnya dan penuh kesadaran bahwa skripsi ini benar adalah hasil karya sendiri. Jika di kemudian hari terbukti bahwa ini merupakan duplikat, tiruan, plagiat, atau di buat oleh orang lain, sebagian atau seluruhnya, maka skripsi dan gelar yang diperoleh karenanya batal demi hukum.

Samata-Gowa, 30 November 2016

Penyusun

Dian Risky Awaliyah
60500112005

PENGESAHAN SKRIPSI

Skripsi yang berjudul “Modifikasi Struktur Etil Ester dari CPO (*Crude Palm Oil*) Menggunakan Reaksi Oksidasi KMnO_4 dengan Variasi Waktu Reaksi” yang disusun oleh Dian Rizky Awaliyah, NIM : 60500112005, mahasiswa Jurusan Kimia pada Fakultas Sains dan Teknologi UIN Alauddin Makassar, telah diuji dan dipertahankan dalam sidang munaqasyah yang diselenggarakan pada hari Rabu, tanggal 30 November 2016 M, bertepatan dengan 30 Shafar 1438 H, dinyatakan telah dapat diterima sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana dalam Sains dan Teknologi, Jurusan Kimia (dengan beberapa perbaikan).

Samata-Gowa, 30 November 2016 M
30 Shafar 1438 H

DEWAN PENGUJI:

Ketua : Dr. Ir. Andi Suarda, M.Si
Sekretaris : Sjamsiah, S.Si., M.Si., Ph.D
Munaqisy I : Syamsidar HS, S.T., M.Si
Munaqisy II : H. Asri Saleh, S.T., M.Si
Munaqisy III : Prof. Dr. H. M. Galib M, M.A
Pembimbing I : Aisyah, S.Si., M.Si
Pembimbing II : Suriani, S.Si., M.Si

(.....)
(.....)
(.....)
(.....)
(.....)
(.....)
(.....)

Diketahui oleh:

Dekan Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Alauddin Makassar,



Prof. Dr. H. Arifuddin, M.Ag
Nip. 19691205 199303 1 001

KATA PENGANTAR



Alhamdulillah rabbil ‘alamin, Segala puji bagi Allah Swt. Karena atas berkat, rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan judul **“Modifikasi Struktur Etil Ester dari CPO (*Crude Palm Oil*) Menggunakan Reaksi Pemaksapisahan Oksidasi KMnO_4 dengan Variasi Waktu Reaksi”**. Tak lupa pula kita kirimkan shalawat dan salam atas junjungan Nabi Muhammad s.a.w, serta keluarga dan para sahabatnya.

Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains (S.Si) di Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Alauddin Makassar. Terwujudnya skripsi ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak yang telah mendorong dan membimbing penulis, baik tenaga, ide-ide, maupun pemikiran. Oleh karena itu dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada kedua orang tua tercinta Ayahanda Drs. H. Abd. Ganing, MA dan ibunda Sitti Syamsuddhuha atas do’a dan motivasinya. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Musafir Pababbari, M. Si. selaku rektor Universitas Islam Negeri (UIN) Alauddin Makassar.
2. Bapak Prof. DR. H. Arifuddin, M. Ag. selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi.
3. Ibu Sjamsiah S.Si., M.Si., Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Alauddin Makassar.

4. Ibu Aisyah S.Si., M.Si dan Ibu Suriani, S.Si., M.Si. selaku dosen pembimbing I dan II yang telah menyediakan waktu, memberi bantuan dan saran selama proses pengajuan judul sampai dengan selesainya skripsi ini.
5. Ibu Asriani Ilyas, S.Si., M.Si, Bapak H. Asri Saleh, ST., M.Si dan Bapak Prof. Dr. H. M. Galib M, MA selaku dosen penguji yang telah menyediakan waktu untuk memberikan saran perbaikan pada skripsi ini.
6. Segenap Bapak dan Ibu dosen yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu
7. Segenap kakak laboran terkhusus untuk Kak Nuraini, S.Si yang selalu memberikan masukan, bimbingan dan saran selama penelitian sampai penyusunan akhir.
8. Kepada Teman seperjuangan penelitian suka maupun duka Nurrun Qaizul Mardyah, Fisdayanti, Yuliana, Rosdiyanti dan Dyah Wulandary Sulthan.
9. Kedelapan sahabatku Hermayani, Warniah, Fisdayanti, Yuliana, Rosdiyanti, Nur Jayanti, Sitti Saerah dan Rezki Nurfadillah. Semua teman-teman yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, oleh karena itu, kritik saran yang membangun dari berbagai pihak sangat penulis harapkan demi perbaikan-perbaikan ke depan. Akhirnya, semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca pada umumnya, Amin Ya Robbal ‘alamiin.

Penulis

Dian Risky Awaliyah
60500112005

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL.....	i
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI.....	ii
PENGESAHAN SKRIPSI.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
DAFTAR ISI.....	vi
DAFTAR TABEL.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR LAMPIRAN.....	x
ABSTRAK.....	xi
BAB I PENDAHULUAN.....	1-6
A. Latar Belakang.....	1
B. Rumusan Masalah.....	5
C. Tujuan Penelitian.....	5
D. Manfaat Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7-24
A. Energi Alternatif	7
B. Standar Mutu Biodiesel Indonesia	8
C. Biodiesel dari Minyak Nabati	11
D. Minyak Kelapa Sawit.....	12
E. Asam Lemak.....	15
F. Modifikasi Biodiesel.....	16
1. Oksidasi Tanpa Pemaksapisahan.....	17
2. Oksidasi dengan Pemaksapisahan.....	18

G. Kalium Permanganat.....	20
H. Spektroskopi Inframerah.....	21
I. Kromatografi Gas – Spektrofotometer Massa.....	22
J. Ultrasonik	24
BAB III METODE PENELITIAN.....	25-30
A. Waktu dan Tempat Penelitian.....	25
B. Alat dan Bahan	25
C. Prosedur Kerja.....	26
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	31-46
A. Hasil Pengamatan	31
B. Pembahasan	35
BAB V. PENUTUP.....	47
A. Kesimpulan	47
B. Saran	47
DAFTAR PUSTAKA.....	48-50
LAMPIRAN-LAMPIRAN.....	51-83

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Ketersediaan Energi Fosil di Indonesia	7
Tabel 2.2.	Standar dan Mutu Bahan Bakar Nabati (Biodiesel) SNI-7431- 2013	9
Tabel 2.3.	Jenis Asam Lemak yang Terdapat dalam Minyak Kelapa Sawit ...	14
Tabel 2.4.	Sifat Fisik dan Kimia Minyak Kelapa Sawit	15
Tabel 4.1.	Nilai Konversi Biodiesel dan Hasil Modifikasi Biodiesel dari Beberapa Waktu Reaksi	31
Tabel 4.2.	Data Hasil Uji Terhadap Biodiesel	31
Tabel 4.3.	Nilai Serapan dari Vibrasi Regang Gugus-gugus Senyawa Etil Ester Variasi Waktu 30, 45, 60, 75 dan 90 Menit	32
Tabel 4.4.	Waktu Retensi dan Luas Tiap Komponen Hasil Modifikasi Biodiesel Variasi Waktu 30, 45, 60, 75 dan 90 Menit	33
Tabel 4.5.	Pola Fragmentasi Masing-masing Komponen Hasil Modifikasi Biodiesel Reaksi 30, 45, 60, 75 dan 90 Menit	34

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Reaksi Transesterifikasi	11
Gambar 2.2.	Buah Kelapa Sawit	13
Gambar 2.3.	Reaksi Pembentukan Epoksida	18
Gambar 2.4.	Reaksi Disubstitusi	19
Gambar 2.5.	Reaksi Monosubstitusi	19
Gambar 2.6.	Reaksi Disubstitusi dan Monosubstitusi	19
Gambar 2.7.	Reaksi Oksidasi Kalium Permanganat (KMnO_4)	19
Gambar 2.8.	Alat Spektroskopi Inframerah	22
Gambar 2.9.	Alat Kromatografi Gas	23
Gambar 2.10.	Alat Ultrasonik	24
Gambar 4.1.	Spektrum IR Minyak CPO Murni.....	41
Gambar 4.2.	Spektrum IR Modifikasi Biodiesel 30 Menit	41
Gambar 4.3.	Pola Fragmentasi Komponen Senyawa Etil Oleat pada Minyak CPO Murni	45
Gambar 4.4.	Pola Fragmentasi Komponen Senyawa Etil Oleat pada Hasil Modifikasi	45
Gambar 4.5.	Struktur Komponen Etil Oleat Menjadi Nonanal	46

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Skema Prosedur Kerja	51
Lampiran 2.	Prosedur Kerja Proses Transesterifikasi dan Modifikasi	52
Lampiran 3.	Daftar Tabel	57
Lampiran 4.	Perhitungan	58
Lampiran 5.	Gambar Spektrum Gugus-gugus Fungsi Hasil Modifikasi	63
Lampiran 6.	Pola-pola Fragmentasi Hasil Modifikasi	66
Lampiran 7.	Dokumentasi	79

ABSTRAK

Nama Penyusun : Dian Rizky Awaliyah
Nim : 60500112005
Judul Skripsi : Modifikasi Struktur Etil Ester dari Minyak CPO (*Crude Palm Oil*) Menggunakan Reaksi Oksidasi dengan Variasi Waktu Reaksi

Biodiesel merupakan salah satu energi alternatif sebagai pengganti bahan bakar yang mampu mengatasi krisis energi yang melanda pada masa kini dan mendatang. Namun demikian, biodiesel memiliki beberapa kelemahan, salah satunya yaitu memiliki titik awan dan titik tuang yang lebih tinggi dibandingkan dengan solar. Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi biodiesel dari minyak CPO (*Crude Palm Oil*) melalui reaksi oksidasi menggunakan KMnO_4 dengan bantuan alat ultrasonik. Metode yang digunakan yaitu reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan FAME dan selanjutnya proses modifikasi menggunakan KMnO_4 dengan bantuan alat ultrasonik. Hasil yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan instrument FTIR dan GCMS. Analisis FTIR menunjukkan data spektrum dari kelima sampel hasil modifikasi dengan variasi waktu 30, 45, 60, 75 dan 90 menit terlihat hampir sama, dengan produk metil ester yang ditandai dengan pita-pita khas pada frekuensi tertentu seperti regangan C=O ; C-O ; $\text{C-H (sp}^3\text{)}$; C=C dan regang O-H . Sedangkan analisis GCMS dengan struktur dari pola fragmentasi yang dihasilkan menunjukkan bahwa hasil modifikasi masing-masing sampel dengan variasi waktu 30, 45, 60, 75 dan 90 menit tidak mengalami pemutusan ikatan. Komponen-komponen yang dihasilkan yaitu diprediksi etil palmitat, etil linoleat, etil oleat, asam heksadekanoat, asam oktadekanoat, 9,12 asam oktadekadienoat asam oktadekadienoat 8,11 dan 10,13 oktadekadienal.

Kata kunci: Modifikasi Struktur Etil Ester, Oksidasi KMnO_4 , Gelombang Ultrasonik.

ABSTRACT

Name : Dian Rizky Awaliyah
Nim : 60500112005
Title : Structural Modifications of Ethyl Ester Oil CPO (Crude Palm Oil)
Using Oxidative Reaction by Arange of Reaction Time

Biodiesel is one of the alternative energy which is able to overcome the energy crisis that hit on the present and future. However, biodiesel has several drawbacks, one of which has a cloud point and pour point higher than the diesel. This study aims to modify biodiesel from CPO (Crude Palm Oil) by oxidation using KMnO₄ ultrasonic reactor. The method used is the transesterification reaction to produce FAME and subsequently modified by KMnO₄ oxidation. The products obtained were analyzed using FTIR and GCMS. FTIR instruments analysis showed that the spectral data of the five samples modified with variations times of 30, 45, 60, 75 and 90 minutes look almost the similar. The methyl ester products are characterized by typical bands at specific frequencies such as the strain C = O; C-O; C-H (sp³); C = C and O-H stretch. Fragmentation pattern shows that the modified samples with a variation time of 30, 45, 60, 75 and 90 minutes did not experience double bond cleavage. The components produced are ethyl palmitate, ethyl linoleate, ethyl oleate, heksadekanoat acid, octadecanoic acid, acid 9,12 8,11 oktadekadienoat oktadekadienoat acid and 10.13 oktadekadienal.

Keywords: Transesterification,, FAME, Structural Modification

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Seiring dengan perkembangan zaman, populasi penduduk semakin bertambah dan mendorong peningkatan kebutuhan manusia. Hal ini mengakibatkan kebutuhan akan energi kian meningkat. Seperti halnya di negara-negara lain, energi yang digunakan Indonesia selama ini berupa bahan bakar fosil yang semakin menipis dari hari ke hari. Hal ini mendorong pemerintah untuk mengurangi penggunaan bahan bakar fosil dan mengupayakan berbagai cara untuk menjadikan energi alternatif terbarukan sebagai pengganti bahan bakar fosil. Salah satu energi alternatif yang potensial dikembangkan di Indonesia yaitu biodiesel dari minyak nabati.

Minyak nabati dapat dijadikan bahan baku produksi biodiesel sehingga biodiesel yang dihasilkan dapat diperbarui, dapat dibuat dalam skala besar dan ramah lingkungan. Minyak nabati yang dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel dapat diperoleh dari berbagai tumbuhan seperti kelapa sawit, kedelai, kemiri, jarak pagar, nyamplung dan lain sebagainya. Salah satu minyak nabati yang umum digunakan untuk produksi biodiesel yaitu minyak kelapa sawit.

Sebagai negara yang tanahnya subur, Indonesia memiliki potensi yang sangat besar untuk berperan dalam industri kelapa sawit. Data dari PUSDATIN pertanian menunjukkan bahwa dalam 30 tahun terakhir sektor kelapa sawit Indonesia mengalami peningkatan yang cukup signifikan baik dalam tiga aspek yaitu luas total lahan yang digunakan, total produksi CPO (*Crude Palm Oil*), maupun tingkat produktivitas. Pertama, dalam rentang waktu tiga dekade tersebut, lonjakan peningkatan luas lahan kelapa sawit paling pesat baru terjadi sejak satu dekade

terakhir, lebih dari dua kali lipat, dari sekitar 4 juta hektar pada tahun 2000 menjadi sekitar 9000 hektar pada tahun 2011. Kedua, selama tiga dekade terakhir tersebut pula, terjadi pula peningkatan signifikan produksi CPO Indonesia, yang terdiri dari produksi Perkebunan Besar Negara (PBN), Perkebunan Besar Swasta (PBS), dan Perkebunan Rakyat (PR), dari ratusan ribu ton pada tahun 80an hingga mencapai sekitar 28 juta ton pada tahun 2013 (Panduan Pengguna Sektor Kelapa Sawit)

Sebagaimana dijelaskan oleh Allah S.W.T dalam Q.S. Al-An'am/6: 99, sebagai berikut:

وَهُوَ الَّذِي أَنْزَلَ مِنَ السَّمَاءِ مَاءً فَأَخْرَجْنَا بِهِ نَبَاتَ كُلِّ شَيْءٍ فَأَخْرَجْنَا مِنْهُ خَضِرًا
خَرَجَ مِنْهُ حَبًّا مُتَرَاكِبًا ... ﴿٩٩﴾

Terjemahnya:

Dan Dialah yang menurunkan air hujan dari langit, lalu Kami tumbuhkan dengan air itu segala macam tumbuh-tumbuhan maka Kami keluarkan dari tumbuh-tumbuhan itu tanaman yang menghijau. Kami keluarkan dari tanaman yang menghijau itu butir yang banyak...

Pada ayat ini Allah s.w.t. menjelaskan kejadian hal-hal yang menjadi kebutuhan manusia sehari-hari, agar mereka secara mudah dapat memahami kekuasaan, kebijaksanaan, serta pengetahuan Allah. Allah s.w.t. menjelaskan bahwa Allah-lah yang menurunkan hujan dari langit, yang menyebabkan tumbuhnya berbagai jenis tumbuh-tumbuhan yang terdiri dari berbagai ragam bentuk, macam dan rasa. Kemudian disebutkan pula perincian dari tumbuh-tumbuhan yang beraneka ragam itu; di antaranya ialah rerumputan yang tumbuh berumpun-rumpun sehingga kelihatan menghijau. Tumbuh-tumbuhan jenis ini mengeluarkan buah yang berbentuk butiran-butiran kecil yang terhimpun dalam sebuah tangkai seperti gandum, syair dan padi. Jenis yang lain dari tumbuh-tumbuhan itu ialah pohon palma

yang mengeluarkan buah yang terhimpun dalam sebuah tandan yang menjulai rendah sehingga mudah dipetik.

Untuk lebih menjelaskan kekuasaan-Nya, ditegaskan lebih jauh bahwa, *Kami keluarkan darinya*, yakni dari tanaman yang menghijau itu butir yang saling bertumpuk, yakni banyak, padahal sebelumnya itu hanya satu biji atau benih. Dalam komentarnya tentang ayat ini, kitab al-Muntakhab Fi at-Tafsir yang ditulis oleh sejumlah pakar mengemukakan bahwa ayat tentang tumbuh-tumbuhan ini menerangkan proses penciptaan buah yang tumbuh dan berkembang melalui beberapa fase hingga sampai pada fase kematangan. Pada saat fase kematangan itu, suatu jenis buah mengandung komposisi zat gula, minyak, protein, berbagai zat karbohidrat dan zat tepung (Shihab, 2009: 574).

Sebagai orang yang beriman, menjadi kewajiban bagi kita untuk berusaha memaksimalkan manfaat dari potensi tumbuh-tumbuhan ini untuk kemaslahatan umat. Beberapa peneliti telah mempelajari dan melakukan penelitian terhadap minyak-minyak nabati sebagai sumber bahan baku biodiesel. Biodiesel memiliki beberapa keunggulan di antaranya dapat mengurangi emisi gas rumah kaca seperti CH₄, CO dan NO₂. Selain itu, biodiesel memiliki bilangan asap yang rendah sehingga pembakaran lebih sempurna dan *non toxic*. (Holilah dkk, 2013: 52).

Di samping keunggulan-keunggulannya, biodiesel ternyata masih memiliki kelemahan yaitu dapat membeku pada suhu yang lebih tinggi dibandingkan dengan minyak diesel (solar). Dengan kata lain biodiesel memiliki titik awan (*cloud point*) dan titik tuang (*pour point*) yang lebih tinggi dibanding solar. Hal tersebut dapat menyebabkan pemampatan pada saringan bahan bakar dan diperlukan pemanasan sebelum bahan bakar tersebut digunakan. Di negara-negara yang mengalami musim

dingin, kondisi seperti ini kerap terjadi sehingga diperlukan upaya penurunan titik awan dan titik tuang.

Salah satu metode untuk menurunkan titik awan dan titik tuang pada biodiesel yaitu dengan melakukan modifikasi. Modifikasi biodiesel dilakukan dengan cara membuat percabangan pada komponen asam lemak biodiesel. Adanya ikatan rangkap pada rantai alifatik biodiesel dapat dimanfaatkan untuk membuat percabangan. Nanang Setiawan (2008), melakukan penelitian untuk menurunkan titik awan dengan melakukan percabangan pada komponaen asam lemak tak jenuh dengan reaksi epoksidasi dan asetilasi. Sehingga terbentuk senyawa 9,10 di-asetil metil stearat, sebagai komponen senyawa baru dalam biodiesel. Biodiesel hasil modifikasi ini dapat digunakan sebagai komponen pencampur penurun titik awan biodiesel.

Metode lain yang lebih sederhana adalah dengan mengoksidasi ikatan rangkap tersebut. Oksidasi dengan perhitungan yang tepat diharapkan dapat memutus ikatan rangkap menjadi senyawa dengan rantai karbon yang lebih pendek. Pada tahun 2005, Setijo Bismo melakukan penelitian tentang modifikasi biodiesel melalui teknik ozonolisis pada proses transesterifikasi. Sehingga dihasilkan senyawa ozonida dan senyawa-senyawa lain dengan karakteristik pembakaran yang baik pada motor diesel. Hasilnya yaitu minyak (biodiesel) ozonida dapat menaikkan kinerja mesin secara cukup berarti, yaitu sampai rata-rata sebesar 11% .

Selain itu, pada penelitian yang dilakukan oleh Nurlina (2014), dilakukan modifikasi biodiesel melalui pemotongan ikatan-ikatan rangkap pada asam lemak. Pemotongan rantai karbon dilakukan melalui reaksi oksidasi menggunakan KMnO_4 . Reaksi biodiesel dengan KMnO_4 pada penelitian ini menggunakan alat ultrasonik dengan variasi waktu 30, 40 dan 50 menit. Alat ini mampu mempercepat proses

oksidasi karena memiliki gelombang ultrasonik sebesar 47 kHz sehingga dapat mengoptimalkan campuran dan meningkatkan efisiensi minyak yang lebih baik.

Berdasarkan latar belakang di atas maka pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi etil ester melalui pemotongan ikatan-ikatan rangkap pada asam lemak. Pemotongan rantai dilakukan melalui reaksi oksidasi menggunakan reaksi pemaksapisahan.

B. Rumusan Masalah

1. Apakah KMnO_4 pada variasi waktu oksidasi mampu mengoksidasi ikatan rangkap etil ester dari minyak kelapa sawit (*Elaeis guineensis*)?
2. Berapa nilai konversi yang diperoleh dari biodiesel dan hasil modifikasi?
3. Komponen-komponen apa saja yang dihasilkan dari proses modifikasi menggunakan kalium permanganat (KMnO_4) dengan variasi waktu oksidasi?

C. Tujuan Penelitian

1. Mengoksidasi ikatan rangkap dari etil ester minyak kelapa sawit (*Elaeis guineensis*) menggunakan KMnO_4 pada variasi waktu oksidasi.
2. Menentukan nilai konversi dari biodiesel dan hasil modifikasi.
3. Mengetahui komponen-komponen yang dihasilkan dari proses modifikasi menggunakan kalium permanganat (KMnO_4) dengan variasi waktu oksidasi.

D. Manfaat Penelitian

1. Memberikan informasi mengenai metode modifikasi biodiesel dari minyak kelapa sawit melalui reaksi oksidasi yang efektif menghasilkan komponen baru.
2. Sebagai bahan referensi bagi para peneliti yang ingin melakukan penelitian yang lebih lanjut atau ingin meneliti di bidang yang sama.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Energi Alternatif

Bahan bakar fosil adalah bahan bakar yang berasal dari pelapukan sisa makhluk hidup yang membentuk minyak bumi/batu bara/gas alam. Energi fosil sebagai sumber energi tidak terbarukan merupakan sumber energi utama di dunia. Permasalahan serius yang melanda banyak negara berkembang saat ini adalah jumlah bahan bakar fosil yang semakin terbatas, sedangkan kebutuhan terus meningkat, sehingga menimbulkan krisis energi. Ketersediaan energi fosil Indonesia dapat dilihat pada Tabel 2.1 berikut ini:

Tabel 2.1. Persedian Energi Fosil Indonesia

Energi	Sumber Daya yang Dibutuhkan	Cadangan Dunia	Sumber Daya yang Tersedia	Rasio Cadangan Produksi (tahun)
Batubara	5000 Mton	0,55%	170 Mton	29
Gas	2300 MTOE	1,39%	72 MTOE	32
Minyak	700 Mton	043%	68 Mton	10

Sumber: Masyarakat Energi Terbarukan Indonesia, 2008

Penggunaan energi fosil selama ini khususnya di negara berkembang mengalami kenaikan yang sangat signifikan. Seperti halnya di negara Indonesia, kebutuhan akan Bahan Bakar Minyak (BBM) semakin lama semakin meningkat. Semakin bertambahnya jumlah kendaraan bermotor di suatu negara, semakin besar pula ketergantungan negara terhadap bahan bakar. Di kota-kota besar di Indonesia, tingkat permintaan akan bahan bakar minyak semakin besar. Seperti halnya di Jakarta, Yogyakarta, Surabaya dan Makassar, bahan bakar minyak seakan menjadi kebutuhan pokok dan masyarakat sangat bergantung terhadap ketersediaannya.

Di lain pihak, lonjakan harga minyak dunia memberikan dampak yang besar bagi pembangunan bangsa Indonesia. Untuk mengurangi ketergantungan terhadap

bahan bakar minyak, pemerintah telah menerbitkan Peraturan Presiden Republik Indonesia nomor 5 tahun 2006 tentang kebijakan energi nasional untuk mengembangkan sumber energi alternatif sebagai pengganti bahan bakar minyak. Peraturan ini menetapkan dan memberlakukan Standar dan Mutu (Spesifikasi) Bahan Bakar Nabati (*Biofuel*) Jenis Biodiesel Sebagai Bahan Bakar Lain Yang Dipasarkan Di Dalam Negeri sebagaimana tercantum dalam Lampiran Keputusan Direktur Jenderal ini yang mengacu pada SNI 7182 : 2012. Sehingga mendorong upaya pengembangan bioenergi dalam negeri dengan mengambil beberapa tumbuhan yang dapat diperoleh di alam Indonesia yang potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan bakar nabati (Mulyana, 2013: 9).

B. Standar Mutu Biodiesel di Indonesia

Biodiesel didefinisikan sebagai metil ester yang diproduksi dari minyak nabati atau hewan dan memenuhi kualitas untuk digunakan sebagai bahan bakar di dalam mesin diesel. Keunggulan dari bahan bakar ini adalah dalam melakukan kendali kontrol polusi, dimana biodiesel lebih mudah dari pada bahan bakar diesel fosil karena tidak mengandung sulfur bebas dan memiliki gas buangan dengan kadar pengotor yang rendah dan dapat didegradasi.

Mulyana (2013: 3) mengidentifikasi beberapa parameter yang menjadi standar mutu biodiesel yang diberlakukan pada tanggal 02 Mei 2013. Keputusan ini mengacu pada SNI-723 K/10/DJE/2013

Tabel 2.2. Standar dan Mutu Bahan Bakar Nabati (Biodiesel) SNI– 723 - 2013

No	Parameter Uji	Metode uji	Persyaratan	Satuan min/max
1	Massa jenis pada 40°C	ASTM D-1298 atau ASTM D-4052	850 - 890	Kg/m ³
2	Viskositas kinematik pada 40°C	ASTM D-445	2,3 – 6,0	Mm ² /s (cSt)
3	Angka setana	ASTM D-613 atau ASTM D-6890	51	Min
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	ASTM D-93	100	°C, min
5	Titik kabut	ASTM D-2500	18	°C, maks
6	Angka Asam	AOCS Cd 3d-63 atau ASTM D-664	0,6	Mg-KOH/g, maks
7	Gliserol bebas	AOCS Ca 14-56 atau ASTM D-6584	0,02	%-massa, maks
8	Gliserol total	AOCS Ca 14-56 atau ASTM D-6584	0,24	%-massa, maks
9	Kadar ester metil	Lihat bagian 9.15 pada SNI 7182:2012	96,5	%-massa, min
10	Angka iodium	AOCS Cd 1-25	115	%-massa (g-I ₂ /100 g), maks

Menurut Murni (2010), biodiesel dapat langsung digunakan pada mesin diesel tanpa memerlukan modifikasi mesin, karena biodiesel mempunyai sifat fisik dan sifat kimia yang hampir sama dengan bahan bakar diesel konvensional. Sifat-sifat biodiesel dapat dijelaskan sebagai berikut:

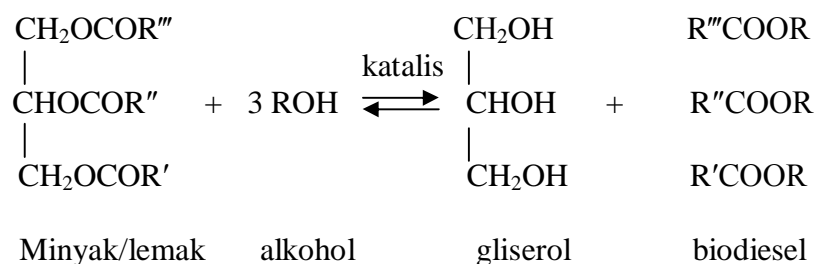
1. Penguapan (*Volality*) dari bahan bakar diesel diukur dengan 90% suhu penyulingan. Ini adalah suhu dengan 90% dari contoh minyak yang telah disuling, semakin rendah suhu ini maka semakin tinggi penguapannya.
2. Residu Karbon adalah karbon yang tertinggal setelah penguapan dan pembakaran habis. Bahan yang diuapkan dari minyak, diperbolehkan residu karbon maksimum 0,10 %.
3. Viskositas minyak dinyatakan oleh jumlah detik yang digunakan oleh volume tertentu dari minyak untuk mengalir melalui lubang dengan diameter kecil tertentu, semakin rendah jumlah detiknya berarti semakin rendah viskositasnya.

4. Belerang dalam bahan bakar terbakar bersama minyak dan menghasilkan gas yang sangat korosif yang diembunkan oleh dinding-dinding silinder, terutama ketika mesin beroperasi dengan beban ringan dan suhu silinder menurun; kandungan belerang dalam bahan bakar tidak boleh melebihi 0,5 %-1,5 %.
5. Abu dan endapan dalam bahan bakar adalah sumber dari bahan mengeras yang mengakibatkan keausan mesin. Kandungan abu maksimal yang diijinkan adalah 0,01% dan endapan 0,05%.
6. Titik nyala merupakan suhu yang paling rendah yang harus dicapai dalam pemanasan minyak untuk menimbulkan uap terbakar sesaat ketika disinggungkan dengan suatu nyala api. Titik nyala minimum untuk bahan bakar diesel adalah 60°C.
7. Titik tuang adalah suhu minyak mulai membeku/berhenti mengalir. Titik tuang minimum untuk bahan bakar diesel adalah -15°C.
8. Bahan bakar minyak tidak boleh mengandung bahan yang bersifat korosif dan tidak boleh mengandung asam basa.
9. Mutu penyalaaan yang diukur dengan indeks yang disebut *Cetana*. Mesin diesel memerlukan bilangan cetana sekitar 50. Bilangan *cetana* bahan bakar adalah 8% volume dari *cetana* dalam campuran *cetana* dan *alpha-metyl naphthalene*. *Cetana* mempunyai mutu penyalaaan yang sangat baik dan *alpha-metyl naphthalene* mempunyai mutu penyalaaan yang buruk. Bilangan *cetana* 48 berarti bahan bakar *cetana* dengan campuran yang terdiri atas 48% *cetana* dan 52% *alpha- metyl naphthalene*.

C. Biodiesel dari Minyak Nabati

Biodiesel terbuat dari minyak nabati dan adapula yang terbuat dari lemak hewani. Namun minyak nabati paling banyak diolah sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Biodiesel dan minyak nabati merupakan senyawa-senyawa organik yang sama, yang berasal dari senyawa ester dari asam-asam lemak. Akan tetapi, minyak nabati adalah triester asam-asam lemak dengan hasil samping gliserol atau trigliserida, sedangkan biodiesel adalah monoester asam-asam lemak dengan metanol (Dewajani, 2011: 2).

Proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati disebut transesterifikasi. Transesterifikasi merupakan perubahan bentuk dari satu jenis menjadi bentuk ester lain. Berikut ini reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol untuk menghasilkan metil ester (biodiesel).



Gambar 2.1. Reaksi Transesterifikasi

Ester merupakan suatu molekul yang terdiri dari suatu gugus alkoksi yang terikat pada karbon karbonil. Satu molekul minyak nabati terdiri dari tiga ester pada satu molekul gliserol. Molekul minyak nabati terdapat sekitar 20% gliserol (Hidayati, dkk, 2012: 33).

Dari Gambar 2.1 ditunjukkan bahwa pada biodiesel terdapat kelebihan atom oksigen, sehingga dapat dikatakan biodiesel merupakan bahan bakar yang memiliki sifat oksigenat. Oleh karena itu, maka biodiesel memiliki kemampuan untuk mengikat

molekul karbon monoksida (CO) menjadi karbon dioksida (CO₂). Metanol yang dicampur dengan minyak nabati akan menghasilkan reaksi biodiesel yang lebih stabil dibandingkan jenis alkohol yang lain (Kristanto dan Winaya, 2002: 100).

D. Minyak Kelapa Sawit

Indonesia merupakan salah negara yang memiliki kekayaan alam yang besar. Indonesia telah dianugrahi oleh Allah SWT kekayaan alam berupa plasma nutfah flora dan fauna. Hal ini merupakan salah satu tanda kekuasaan Allah. Sebagaimana firman Allah SWT dalam Q.S. Yunus : 101 yang berbunyi:

قُلْ أَنْظَرُوا مَاذَا فِي السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَمَا تُغْنِي الْآيَاتُ وَالنُّذُرُ عَنْ قَوْمٍ لَا يُؤْمِنُونَ

Terjemahnya:

Katakanlah. “Perhatikanlah apa yang ada di langit dan di bumi. Tidaklah bermanfaat tanda kekuasaan Allah dan Rasul-rasul yang memberi peringatan bagi orang-orang yang tidak beriman.” (Kementerian Agama RI, 2012: 321).

Ayat tersebut menunjukkan kepada hambanya berbagai nikmat yang Allah ciptakan baik di bumi atau di langit. Yang di langit berupa bintang-bintang, matahari, bulan, siang dan malam, sedangkan dari langit Allah menurunkan hujan dan menghidupkan bumi dari matinya dengan mengeluarkan berbagai macam tumbuh-tumbuhan dengan beragam bentuk, warna dan manfaatnya (Muhammad, 2003: 314).

Berbagai tumbuhan, baik pangan maupun non pangan memiliki manfaat tersendiri. Seperti biji jarak, kelapa sawit, kacang tanah, jagung, nyamplung dan kemiri dapat menghasilkan minyak nabati yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar nabati yaitu biodiesel.

Biomasa yang dapat dikembangkan sebagai bahan bakar nabati terdiri dari berbagai jenis tanaman yang mencapai sekitar 54 jenis yang dapat dimakan maupun yang tidak dapat dimakan. Kelapa sawit yang merupakan tanaman yang telah dibudidayakan secara intensif di Indonesia, khususnya dalam pembuatan CPO (*crude palm oil*) dapat digunakan sebagai bahan bakar nabati. Oleh karena itu, bila ditinjau dari kesiapan ketersediaan bahan baku, maka kelapa sawit merupakan bahan yang paling potensial untuk dipergunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel.

Menurut Suwanto (2014), klasifikasi tanaman kelapa sawit adalah sebagai berikut:

Divisi : Spermatophyta
Subdivisi : Angiospermae
Kelas : Liliopsida
Ordo : Arecales
Famili : Arecaceae
Genus : *Elaeis*
Spesies : *Elaeis guineensis*

Contoh buah kelapa sawit seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Buah Kelapa Sawit

Terdapat dua jenis minyak sawit yang dapat dibuat dari kelapa sawit, yaitu *Crude Palm Oil* (CPO) yang diperoleh dari daging buah kelapa sawit, atau *Crude*

Palm Kernel Oil yang diperoleh dari inti biji kelapa sawit. Namun CPO mempunyai komposisi asam lemak bebas yang cukup tinggi, sehingga apabila digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel, perlu dilakukan tahap esterifikasi terlebih dahulu untuk mengkonversi FFA sebelum dilakukan tahap transesterifikasi. Selain dari dua jenis minyak sawit di atas, terdapat pula fraksi minyak sawit turunan CPO yang telah dimurnikan yaitu *Refined Bleached Deodorized Palm Oil* (RBDPO). Perbedaannya adalah pada RBDPO sudah memiliki kandungan asam lemak bebas yang sangat kecil, sehingga tidak memerlukan tahap preesterifikasi (Hidayati dkk, 2012: 32).

Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit terdiri dari sekitar 40% asam oleat (asam lemak tidak jenuh tunggal), 10% asam linoleat (asam lemak tidak jenuh ganda), 44% asam palmitat (asam lemak jenuh) dan 4,5% asam stearat (asam lemak jenuh). Jadi secara umum, minyak sawit mempunyai komposisi asam lemak jenuh dan tidak jenuh dengan proporsi seimbang. Berikut data lengkap komposisi asam lemak minyak sawit:

Tabel 2.3. Jenis asam lemak yang terdapat dalam minyak kelapa sawit

Asam Lemak	% Terhadap Asam Lemak Total	
	Kisaran	Rata-Rata
Asam Laurat (C12:0)	0,1 – 1,0	0,2
Asam Miristat (C14:0)	0,9 – 1,5	1,1
Asam Palmitat (C16:0)	41,8 – 45,8	44,0
Asam palmitoleat (C16:1)	0,1 – 0,3	0,1
Asam Stearat (C18:0)	4,2 – 5,1	4,5
Asam Oleat (C18:1)	37,3 – 40,8	39,2
Asam Linoleat (C18:2)	9,1 – 11,0	10,1
Asam Linolenat (C18:3)	0,0 – 0,6	0,4
Asam Arakidonat (C20:0)	0,2 – 0,7	0,4

Sumber: Fernandes, 2015: 6

Beberapa sifat fisik dan kimia minyak kelapa sawit dapat dilihat dari data berikut:

Tabel 2.4. Sifat Fisik dan Kimia Minyak Kelapa Sawit

Sifat Fisik dan Kimia	Minyak Kelapa Sawit
Titik Cair ($^{\circ}\text{C}$)	21 -24
Densitas (g/cm^3)	0,900
Bilangan Penyabunan	224 – 249
Bilangan Iod	14,5 – 19
Indeks Bias D 40 C	1,4565 – 1,4585

Sumber: Ketaren, 1986.

Sifat fisik yang paling jelas dari minyak sawit adalah tidak larut dalam air. Hal ini disebabkan karena adanya asam lemak berantai karbon panjang dan tidak adanya gugus polar. Minyak kelapa sawit berwarna kuning. Sedangkan sifat kimia dari minyak kelapa sawit adalah sebagai berikut:

1. Pada reaksi hidrolisa, minyak akan diubah menjadi asam lemak dan gliserol. Hidrolisa ini terjadi karena adanya air atau kelembaban tinggi.
2. Penambahan sejumlah basa akan terjadi reaksi penyabunan. Jumlah asam lemak bebas dalam minyak tidak diinginkan karena akan mempengaruhi kualitas minyak.
3. Bila terjadi kontak dengan sejumlah oksigen, akan terjadi reaksi oksidasi yang akan menyebabkan minyak berbau tengik

E. Asam Lemak

Asam lemak merupakan asam monokarboksilat yang berantai lurus alifatik dengan jumlah rantai karbon genap. Asam lemak terbagi menjadi dua yaitu asam lemak jenuh tanpa ikatan rangkap pada rantainya dan asam lemak tak jenuh yang memiliki satu atau lebih ikatan rangkap. Pada suhu ruang asam lemak ini dapat bersifat padat dan cair, hal ini tergantung pada asam lemak yang dikandungnya. Makin panjang penyusun struktur rantai karbon yang dimiliki suatu asam lemak maka makin mudah mengalami pembekuan pada suhu tinggi. Sedangkan asam lemak

tak jenuh yang memiliki ikatan rangkap akan mudah mengalami oksidasi jika bereaksi dengan oksigen (Rahmani, 2008: 36)

Perbedaan asam lemak nabati dilihat dari jumlah penyusun rantai karbonnya dan jumlah ikatan rangkap yang dimilikinya. Seperti telah dijelaskan sebelumnya, biodiesel dari minyak nabati dengan kandungan asam lemak yang memiliki ikatan rangkap dapat menimbulkan penyumbatan aliran mesin. Hal ini berkaitan dengan tingginya viskositas minyak sehingga sulit untuk mengalir dengan baik dalam ruang-ruang sempit dalam mesin. Kondisi inilah yang dianggap sebagai kelemahan dari biodiesel.

Ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak tidak jenuh memungkinkan terjadinya isomer pada posisi ikatan rangkap. Penggolongan asam lemak dapat dibedakan berdasarkan berat molekul dan derajat ketidak jenuhannya. Keduanya akan mempengaruhi sifat-sifat larutannya dalam air dan kelarutan garam-garamnya dalam alkohol dan air (Rangkuti, 2007: 8).

F. *Modifikasi Biodiesel*

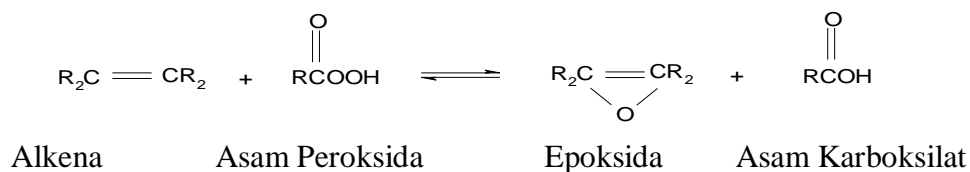
Salah satu modifikasi pada ikatan rangkap yang dapat dilakukan adalah dengan menggunakan reaksi oksidasi. Apabila alkena dioksidasi, maka kemungkinan produk yang dihasilkan adalah alkohol, aldehid, keton atau asam karboksilat. Terdapat dua suasana yang memberikan produk yang berbeda. Dalam suasana basa, apabila alkena dioksidasi (oksidasi tanpa pemaksapisahan), akan membentuk diol atau epoksida. Sedangkan dalam suasana asam (oksidasi dengan pemaksapisahan), akan menghasilkan 2 zat yang terpisah karena terjadi pemutusan ikatan, biasanya berupa aldehid atau campuran asam karboksilat dengan keton (Aisyah, 2013: 53).

Pada tahun 2008, Darma Putra melakukan penelitian penurunan titik awan biodiesel melalui penambahan aditif ester asam lemak bercabang. Penelitian ini menunjukkan bahwa pencampuran metil asetil risinoleat pada biodiesel dengan konsentrasi sebesar 1%, 2%, 3%, 4% dan 5% dari volume biodiesel dapat menurunkan titik awan. Hasilnya dianalisa pada komposisi berapa yang memberikan hasil terbaik pada penurunan titik awan biodiesel. Dari hasil penelitian yang dilakukan ditemukan bahwa penambahan aditif metil asetil risinoleat sebesar 5% mampu menurunkan titik awan biodiesel minyak sawit sebesar 5,5°C.

Reaksi oksidasi dalam kimia organik adalah penghilangan atom H atau pembentukan ikatan baru antara C dan H. Oksidasi terhadap senyawa dengan ikatan rangkap dapat dibagi menjadi 2 golongan, yaitu oksidasi ikatan π tanpa pemutusan ikatan λ dan oksidasi ikatan π dengan pemutusan ikatan λ . Oksidasi tanpa pemutusan ikatan akan menghasilkan epoksida atau diol, sedangkan oksidasi dengan pemutusan ikatan akan menghasilkan aldehida, keton dan asam karboksilat (Bulan, 2004: 3).

1. Oksidasi tanpa Pemaksapisahan

Suatu senyawa alkena dapat dioksidasi dengan menggunakan berbagai macam reagen untuk menghasilkan senyawa epoksida atau diol. Senyawa epoksida dapat dihasilkan dengan menggunakan metode epoksidasi. Metode epoksidasi memerlukan suhu dengan kisaran 67-75 °C. Pada suhu yang lebih rendah, dibutuhkan waktu yang lama dan akan menurunkan efektivitas proses epoksidasi. Sedangkan pada suhu di atas 67-75 °C, hasilnya berupa senyawa epoksida dengan kandungan oksigen yang tinggi (Harjono, 2009: 24).



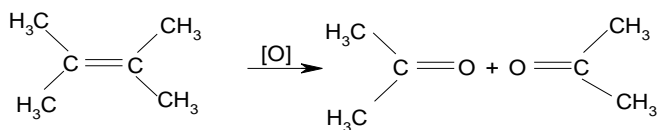
Gambar 2.6. Reaksi Pembentukan Epoksida

Menurut Sastrohamidjojo dan Pranowo (2009: 24-25), proses epoksidasi dalam senyawa alkena akan menghasilkan cincin epoksida. Cincin epoksida kemudian dibuka untuk menghasilkan suatu alkohol. Pembukaan cincin epoksida ini dapat dilakukan dengan menggunakan reagen asam maupun basa. Tanpa bantuan katalis, cincin epoksida tidak dapat mengalami pembukaan cincin, katalis ini membantu proses pengikatan suatu nukleofil.

Selain dari senyawa epoksida, dalam reaksi tanpa pemaksapisahan juga dapat menghasilkan senyawa diol dengan cara oksidasi alkena menggunakan kalium permanganat (KMnO_4) dalam suasana alkali. Untuk hasil yang baik, oksidasi alkena dapat menggunakan KMnO_4 encer untuk menghasilkan senyawa 1,2 diol karena jika menggunakan KMnO_4 dalam konsentrasi tinggi maka akan terjadi pemutusan alkena menjadi dwiasam (Sastrohamidjojo dan Pranowo, 2009: 111).

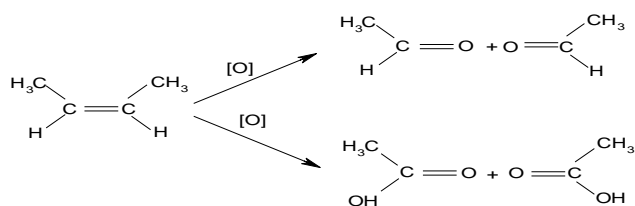
2. Oksidasi dengan Pemaksapisahan

Suatu alkena juga dapat dioksidasi untuk menghasilkan produk oksidasi dengan pemaksapisahan. Reaksi ini akan memutuskan ikatan rangkap pi maupun sigma-nya. Produk reaksi ini adalah aldehid, keton dan/atau asam karboksilat. Proses oksidasi pada alkena yang terikat dengan dua gugus alkil akan terdisubstitusi membentuk dua molekul keton.



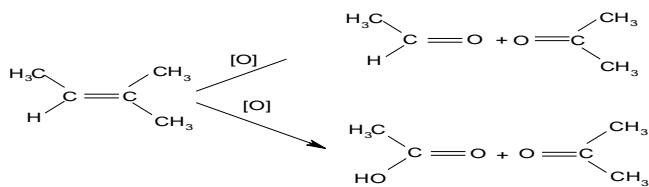
Gambar 2.7. Reaksi Disubstitusi

Tetapi, oksidasi pada alkena yang terikat dari dua atom hidrogen akan termonosubstitusi membentuk gugus aldehid dan asam karboksilat.



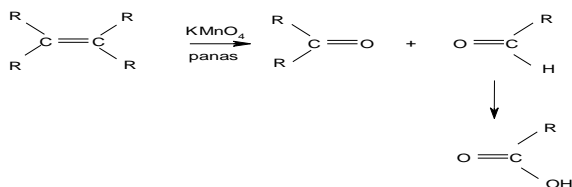
Gambar 2.8. Reaksi Monosubstitusi

Jika terjadi oksidasi pada alkena yang mengikat kedua-duanya (H dan CH₃) maka pengikatan gugus alkil pada atom karbon alkena akan terdisubstitusi membentuk keton. Sedangkan pengikatan atom hidrogen pada atom karbon alkena maka akan termonosubstitusi membentuk aldehid atau asam karboksilat.



Gambar 2.9. Reaksi Disubstitusi dan Monosubstitusi

Oksidasi alkena dengan pemaksapisahan di atas dapat terjadi dengan menggunakan reagen oksidator seperti kalium permanganat (KMnO₄).

Gambar 2.10. Reaksi Oksidasi Kalium Peranganat (KMnO₄)

Oksidasi dengan kalium permanganat dalam kondisi asam dapat meningkatkan nilai potensial reduksi dari ion mangan dari kalium permanganat. Semakin tinggi konsentrasi asam, maka potensial reduksi akan semakin besar pula, yang berarti semakin besar kemampuan ion permanganat mengoksidasi gugus fungsi lain. Seperti dijabarkan pada persamaan berikut:



(Dash, 2009: 708).

G. Kalium Permanganat (KMnO_4)

Kalium permanganat adalah oksidator kuat. Zat ini digunakan sebagai desinfektan dan digunakan dalam laboratorium untuk menganalisis kadar besi dalam baja dengan mengoksidasi ion Fe^{2+} . Kalium permanganat digunakan secara luas sebagai pereaksi oksidasi selama lebih seratus tahun. Kalium permanganat merupakan suatu pereaksi yang mudah diperoleh, tidak mahal dan tidak memerlukan suatu indikator, kecuali digunakan larutan-larutan yang sangat encer. Satu tetes permanganat 0,01 N memberikan warna merah muda yang jelas pada larutan yang biasanya digunakan dalam suatu titrasi. Warna ini digunakan untuk menunjukkan kelebihan pereaksi (Day dan Underwood, 1998: 290).

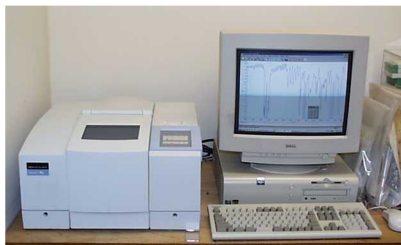
Mangan (VII) atau permanganat, pada skala industri dibuat dengan mengubah MnO_2 menjadi manganat dilanjutkan dengan oksidasi elektrolitik yang mengubahnya menjadi permanganat. Di laboratorium, manganat dapat diubah menjadi permanganat dengan menambahkan asam karbonat (CO_2) padat atau dengan klorinasi. Larutan

permanganat berwarna ungu tua dan digunakan secara luas sebagai oksidator untuk titrasi redoks (titrasi permanganometri). KMnO_4 terdekomposisi dengan katalis cahaya sehingga penempatan larutan harus pada wadah dan ruangan yang gelap (Sriyanti, 2010: 172).

H. Spektroskopi Inframerah

Radiasi infra merah dapat diukur menggunakan instrument spektrofotometer inframerah yang penyerapannya dapat diukur pada berbagai panjang gelombang. Penggunaan spektrofotometer inframerah sangat penting dalam kimia organik. Spektrofotometer ini merupakan alat untuk mendeteksi gugus fungsional, mengidentifikasi senyawa dan menganalisis campuran. Instrumen yang merekam spektra inframerah tersedia secara komersial dan mudah digunakan (Day dan Underwood, 1998: 387).

Panjang gelombang spectrum inframerah terletak antara 0,78–1000 μm atau bilangan gelombang 12800 sampai 10^{-7} . Instrumental spektrum inframerah dibagi ke dalam tiga radiasi, yaitu inframerah dekat, inframerah pertengahan dan inframerah jauh. Aplikasi spektroskopi inframerah sangat luas, baik untuk analisis kuantitatif maupun kualitatif. Penggunaan yang paling banyak adalah pada daerah pertengahan dengan kisaran bilangan gelombang 4000 sampai 670 cm^{-1} atau dengan panjang gelombang 2,5–15 μm . Kegunaan yang paling penting adalah untuk identifikasi senyawa organik, karena spektrumnya sangat kompleks, yaitu terdiri dari banyak puncak-puncak. Spektrum inframerah dari senyawa organik mempunyai sifat fisik yang khas, artinya kemungkinannya sangat kecil dua senyawa mempunyai spektrum yang sama (Bintang, 2007: 197-198).



Gambar 2.11. *Seperangkat Alat Spektroskopi Inframerah*

I. *Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa*

Kromatografi gas kapiler (GC) adalah metode analisis yang paling penting dalam analisis kimia organik untuk penentuan zat molekul rendah dalam campuran kompleks. Mas spektrometri (MS) sebagai metode deteksi memberikan data yang paling akurat, yang muncul dari penetapan langsung molekul zat atau fragmen. Oleh karena itu hasil dari spektrometri massa digunakan sebagai acuan untuk proses deteksi tidak langsung lainnya dan untuk mengkonfirmasi hasil akhir. Integrasi lengkap MS dan GC menjadi sistem GC-MS tunggal telah menunjukkan kesinergisan dalam segala hal (Hans dan Hubschmann, 2015: 1).

Pada awal tahun 1980-an MS dianggap mahal, rumit dan memakan waktu lama, namun sekarang semua laboratorium GC dilengkapi dengan sistem GC-MS. Pada awal tahun 1990-an penggunaan MS menjadi lebih luas dan menjadi metode deteksi yang sangat diperlukan untuk GC. Teknik deteksi universal serta selektifitas dan sensitivitas yang sangat tinggi, telah membuat GC-MS penting untuk spektrum yang luas. Selektivitas lebih tinggi disediakan oleh struktur formula selektif MS/MS dan elemental menyediakan teknologi massal yang akurat untuk metode multi-residu modern dengan persiapan sampel pendek dan langkah-langkah bersih-bersih (Hans dan Hubschmann, 2015: 1-2).

Wilayah penerapan GC-MS terbatas pada zat yang cukup stabil untuk dianalisis oleh GC. Pengembangan lebih lanjut dari teknologi kolom dalam beberapa

tahun terakhir sangat penting untuk aplikasi analisis senyawa mudah menguap. Fase suhu-stabil yang memungkinkan elusi hingga 500°C untuk senyawa stabil. Sebuah pyrolyser dalam bentuk sistem injeksi sampel yang berdiri sendiri memperluas area aplikasi untuk zat tidak mudah menguap dengan pemisahan dan deteksi produk dekomposisi termal. Sebuah contoh khas dari bunga saat ini untuk analisis GC-MS senyawa mudah menguap adalah penentuan hidrokarbon poliaromatik, yang telah menjadi proses rutin penggunaan kolom yang paling modern (Hans dan Hubschmann, 2015: 3).

Spektroskopi massa berguna untuk menjelaskan struktur molekular senyawa biologis. Penggunaan utama spektroskopi massa dalam kimia organik adalah untuk menentukan struktur kimia, mengidentifikasi senyawa dan analisis kualitatif molekul organik kompleks. Di dalam spektroskopi massa, molekul-molekul ditembak dengan berkas elektron berenergi tinggi dan hasilnya direkam seperti spektrum dari pecahan (fragmen-fragmen) ion bermuatan positif. Ion bermuatan negatif juga dihasilkan, namun perbandingannya sangat rendah dengan ion bermuatan positif, yaitu 1:1000, sehingga dapat diabaikan. Jika suatu molekul ditembak dengan elektron berenergi tinggi, maka akan dihasilkan suatu ion molekular atau kation radikal (Bintang, 2007: 198-199).



Gambar 2.12. Seperangkat Alat Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa

J. *Divais Ultrasonik*

Untuk menghasilkan biodiesel melalui reaksi esterifikasi maupun transesterifikasi, pada awalnya metode yang digunakan yaitu metode konvensional. Namun dalam proses ini waktu yang dibutuhkan relatif lama serta membutuhkan banyak katalis dan alkohol untuk bereaksi. Oleh karena itu, untuk mempercepat reaksi maka pada metode ini memanfaatkan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 47 kHz.



Gambar 2.13. *Alat Ultrasonik*

Perangkat ultrasonik ini dapat meminimalisirkan penggunaan energi dan waktu operasi. Alat ultrasonik tersebut difungsikan untuk menciptakan kavitasi gelembung-gelembung yang dapat digunakan sebagai pengganti proses pengadukan. Hal ini juga telah dilaporkan para peneliti sebelumnya bahwa teknologi ini menjanjikan potensi siklus reaksi yang lebih baik, singkat dan mengarah pada penggunaan pabrik kimia dalam skala kecil dan lebih murah (Widayat, dkk., 2012: 2)

Supranto (2013: 567) dalam penelitiannya melakukan kombinasi alat ultrasonik menggunakan katalis kimia dalam proses reaksi transesterifikasi dari sampel kelapa sawit. Hasilnya menunjukkan bahwa proses reaksi transesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik dapat meningkatkan reaksi kimia, semakin tinggi frekuensi aktivasi ultrasonik digunakan, semakin tinggi pula konversi biodiesel yang dihasilkan.

BAB III

METODE PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan di pabrik minyak sawit Morowali, Sulawesi Tengah dan Laboratorium Kimia Organik, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Alauddin Makassar yang dilaksanakan mulai dari bulan Juli 2016 hingga bulan Oktober 2016. Dilanjutkan analisis FTIR di Laboratorium Kimia Organik, Fakultas MIPA UNHAS dan analisis GCMS di Laboratorium Forensik.

B. Alat dan Bahan

1. Alat

Peralatan yang digunakan di antaranya yaitu seperangkat GCMS Agilent GC Tipe 7890 A MS Tipe 5975, FTIR Prestige-21 Shimadzu, alat ultrasonik Krisbow 47 kHz, sentrifugator, neraca analitik, corong pemisah, statif dan klem, termometer, beaker gelas, gelas ukur, erlenmeyer, corong, spatula, pipet tetes, tabung reaksi, penjepit tabung dan rak tabung.

2. Bahan

Bahan baku yang digunakan yaitu minyak kelapa sawit (*Crude Palm Oil*). Bahan pereaksi yaitu aquadest (H_2O), asam asetat (CH_3COOH), asam sulfat (H_2SO_4) 6 N, etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), indikator phenolphthalein ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$), kalium hidroksida (KOH), kalium permanganat (KMnO_4), kertas saring, kertas lakmus, talc [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$] dan tissu.

C. Prosedur Penelitian

1. Penentuan *Free Fatty Acid* (FFA)

Timbang minyak sebanyak 10 gram, kemudian panaskan hingga suhu 40°C. Tambahkan metanol 98% sebanyak 50 mL, 50 mL n-heksan dan 3 tetes indikator phenolptalein, setelah itu dinginkan larutan hingga mencapai suhu ruang. Titrasi dengan KOH 0,1 N hingga berwarna kuning kehijauan dan catat volume KOH yang digunakan. Hitung kadar FFA dalam %. Selanjutnya, setelah kadar FFA minyak diketahui kurang dari 1%, maka sampel minyak dapat dilanjutkan untuk pengujian proses transesterifikasi.

2. Penurunan Kadar FFA menggunakan Karbon Aktif

Karbon aktif digunakan untuk menurunkan kadar *Free Fatty Acid* (FFA) pada CPO. Dilakukan dengan cara menimbang karbon sebanyak 100 gram lalu diaktivasi dalam oven pada suhu 105°C selama 2 jam. Setelah itu, karbon aktif dihaluskan lalu dicampurkan sebanyak 20 gram/400 mL minyak CPO. Diaduk selama 15 menit lalu diamkan selama 24 jam. Setelah 24 jam, minyak disaring untuk memisahkannya dari karbon aktif. Kemudian dilakukan uji penentuan *Free Fatty Acid* (FFA).

3. Pembuatan Biodiesel

a. Proses Transesterifikasi

Pembuatan biodiesel dilakukan dengan cara larutkan KOH 0,2676 gram dalam etanol (C₂H₅OH) 55,2834 gram, campurkan dengan CPO hasil netralisasi sebanyak 26,7645 gram dan reaksi dalam ultrasonik. Masukkan hasil reaksi ke dalam corong pisah dan diamkan selama 1x24 jam untuk memisahkan antara biodiesel dan gliserol.

b. Pemurnian Biodiesel

Proses pemurnian biodiesel dilakukan dengan cara menambahkan 2% talc dari total berat biodiesel yang diperoleh. Kemudian diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 50 menit. Setelah itu, biodiesel didiamkan sampai talc mengendap lalu disaring kemudian dipanaskan untuk menguapkan sisa alkohol.

4. Uji Karakterisasi Biodiesel

a. Penentuan Densitas

Menimbang piknometer yang telah bersih dan kering. Mengisi piknometer dengan H₂O sampai pada tanda batas, mengimpitkan dan catat suhunya. Menimbang piknometer yang berisi H₂O dengan neraca analitik dan catat bobotnya. Membersihkan dan mengeringkan piknometer. Mengisi dengan sampel yang akan diukur, mengimpitkan dan catat suhunya. Menimbang piknometer yang berisi sampel dengan neraca analitik dan catat bobotnya.

Perhitungan:

Bobot piknometer kosong	: a gram
Bobot piknometer + air	: b gram
Bobot piknometer + sampel	: c gram
Bobot akuades	: (b-a) gram
Bobot sampel	: (c-a) gram
Perhitungan bobot jenis/ gravitas spesifik (Sg^t)	

$$Sg^t \text{ sampel} = \frac{(c-a) \text{ gram}}{(b-a) \text{ gram}}$$

Perhitungan kerapatan/ densitas air (d_{aq}^t) suhu kamar, $t^\circ\text{C}$

$$d_{aq}^t = 0,9970 \text{ gr/cm}^3$$

Perhitungan kerapatan/ densitas (d_4^t)

$$d_4^t = Sg^t \times d_{aq}^t$$

b. Penentuan Viskositas

Mengisi air ke dalam viskometer melalui pipa sebelah kanan (pembukaannya lebih rendah dari tanda b). Memesukkan viskometer ke dalam penangas air yang dilengkapi dengan termometer untuk mengukur suhunya (suhu air harus sama dengan suhu percobaan yaitu 20°C , 40°C dan 60°C dengan masing-masing nilai koefisien viskositas 1,009, 0,654 dan 0,470). Mengisap zat cair melalui pipa kiri agar zat cair masuk ke dalam b hingga tanda a. Mencatat waktu yang diperlukan oleh zat cair untuk mengalir dari tanda a ke tanda b. Melakukan hal yang sama dengan mengganti air dengan sampel.

Perhitungan:

η_1 : koefisien viskositas zat cair

η_2 : koefisien viskositas sampel

ρ_1 : kerapatan zat cair

ρ_2 : kerapatan sampel

t_1 : waktu pengaliran zat cair

t_2 : waktu pengaliran sampel

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

c. Uji Titik Nyala

Menuang sampel dalam cawan porselin yang bersih dan kering. Termometer digantung dengan ujung termometer tercelup dalam sampel

namun tidak menempel dasar cawan. Pemanas dinyalakan dengan kenaikan suhu yang konstan. Melakukan uji nyala dengan menggunakan lidi yang dibakar lalu ditaruh dipermukaan sampel. Membaca temperatur yang ditunjukkan termometer saat terjadi nyala.

5. Modifikasi Biodiesel dengan Larutan KMnO_4

Tahap selanjutnya yaitu proses modifikasi dengan cara ambil sampel biodiesel sebanyak 26,7645 gram, masukkan ke dalam gelas kimia. Tambahkan KMnO_4 3,16% sebanyak 1,5803 gram yang dilarutkan dalam 50 mL asam sulfat (H_2SO_4) 6 N. Masukkan hasil pencampuran ke dalam ultrasonik selama 30 menit dan saring. Mengulangi perlakuan tersebut dengan variasi waktu 45, 60, 75 dan 90 menit.

6. Identifikasi

a. Identifikasi Gugus Fungsi dengan IR

Pastikan semua alat terhubung dengan arus listrik. Aktifkan rangkaian alat IR. Sebelum menginjeksikan sampel, lakukan standarisasi alat dengan cara pastikan pena atau pencatat recorder pada posisi 4000 nm. Kemudian aturlah panjang gelombang pada posisi 4000 nm. Tempatkan kalibrasi pada tempatnya. Kemudian biarkan hingga muncul lampu berwarna hijau pada monitor dan melakukan *scanning*. Setelah proses kalibrasi selesai, keluarkan plat kaca yang merupakan tempat sampel dari alat IR. Teteskan sampel diantara plat NaCl yang kemudian dimasukkan pada plat kaca. Gantungkan plat kaca dalam tempat sampel pada alat IR. Kemudian identifikasi senyawa.

b. Identifikasi Komponen dengan GCMS

1) Preparasi Sampel

Masukkan alkil ester asam lemak (biodiesel) ke dalam tabung reaksi dan tambahkan 1 mL n-heksan untuk mengekstrak biodiesel dari sampel dan alkohol. Tambahkan 3 mL larutan NaCl jenuh untuk memperjelas bidang pemisahan antara ekstrak dan alkohol. Pindahkan bagian n-heksan (fasa atas) ke dalam vial, kemudian tambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk memerangkap air sehingga mencegah adanya air di dalam bahan uji. Setelah itu, masukkan sampel uji ke dalam vial kedua dengan hati-hati agar Na_2SO_4 anhidrat tidak ikut terbawa. Sampel siap dianalisis pada instrumen GC-MS

2) Identifikasi

Aktifkan GCMS dan atur seluruh komponen yang terkait hingga sampel sebanyak 1 μl siap diinjeksikan dan siap *running*. Atur tampilan analisis. Pilih *sample login* pada monitor sementara menunggu GC dan MS pada monitor pada kondisi *Ready*. Klik *start* pada monitor, sehingga *automatic injector* membersihkan *syringe* sesuai *setting*, kemudian injeksikan sampel sebanyak 1 μl ke dalam *autoinjector*. Jika grafik sudah terlihat agak datar, analisis GC dapat dihentikan dengan mengklik stop pada monitor. Puncak grafik diidentifikasi pada tiap waktu retensi dari puncak awal sampai puncak akhir dan dicocokkan dengan *references* pada program GCMS dengan memilih opsi *similary search*. Hasil identifikasi akan menunjukkan komponen yang paling mirip dari beberapa komponen dari bobot molekul serta tinggi *intens peaknya*. Setelah itu, nonaktifkan instrumen GC-MS.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Pengamatan

1. Nilai Konversi

Berdasarkan sampel biodiesel dan hasil modifikasi melalui pemurnian secara bertahap maka diperoleh nilai konversi masing-masing sampel seperti yang terlihat pada Tabel 4.1 di bawah ini.

Tabel 4.1. Nilai Konversi Hasil Modifikasi Biodiesel untuk Beberapa Waktu Reaksi

No	Waktu Reaksi (menit)	Nilai Konversi
1	Biodiesel	61,1 %
2	30	45,1 %
3	45	19,8 %
4	60	36,5 %
5	75	27,4 %
6	90	19,3 %

2. Karakterisasi Biodiesel

Biodiesel yang diperoleh dari reaksi transesterifikasi kemudian dilakukan pengujian nilai viskositas dan densitas untuk mengetahui karakteristik dari biodiesel yang dihasilkan sesuai dengan standar SNI. Data yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 4.2 berikut ini:

Tabel 4.2. Data Hasil Uji Terhadap Biodiesel

No.	Jenis Uji	Nilai	Standar SNI
1.	Densitas	0,8235 g/cm ³	0,85-0,89 g/cm ³
2.	Viskositas	0,9650 cSt	2,3–6,0 cSt

3. Identifikasi Produk

Sampel yang telah dimodifikasi kemudian dianalisis menggunakan instrumen IR dan GCMS. Analisis IR menunjukkan bahwa sampel hasil modifikasi dengan variasi waktu 30, 45, 60, 75 dan 90 menit termasuk senyawa etil ester berdasarkan pita-pita khas pada frekuensi tertentu. Lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 4.2

Tabel 4.3. Nilai Serapan Dari Vibrasi Regang Gugus-Gugus Senyawa Etil Ester Variasi waktu 30, 45, 60, 75 dan 90 menit.

No	Waktu Reaksi	Tipe Vibrasi Regang	Rentang Serapan (cm^{-1})	Serapan (cm^{-1})
1.	30 menit	O-H	3800 – 2700	3419,79
		C-H (sp^3)	3000 – 2800	2951,09; 2841,15
		C=C	1950 - 1500	1645,28
		C=O	1750 – 1725	1739,79
		C-H (sp^2)	1470 - 1350	1456,26; 1394,53
		C-O	1300 - 1110	1111,00
2.	45 menit	O-H	3800 – 2700	3444,87
		C-H (sp^3)	3000 – 2800	2956,87; 2841,15
		C=C	1900 - 1500	1643,35; 1541,12
		C=O	1750 – 1725	1737,86
		C-H (sp^2)	1470 – 1350	1456,26; 1392,61
		C-O	1300 – 1110	1111,00
3.	60 menit	O-H	3800 – 2700	3442,94
		C-H (sp^3)	3000 – 2800	2958,80; 2843,07
		C=C	1900 - 1500	1641,42
		C-H (sp^2)	1470 - 1350	1454,33; 1388,75
		C-O	1300 – 1110	1111,00
4.	75 menit	O-H	3800 – 2700	3444,87
		C-H (sp^3)	3000 – 2800	2848,86
		C=C	1900 - 1500	1637,56
5.	90 menit	O-H	3800 – 2700	3446,79
		C-H (sp^3)	3000 – 2800	2854,65
		C=C	1900 - 1500	1633,71; 1801,51
		C-H	870 - 675	675,09

Sumber: Robert M. Silverstein, 2005

Analisis GCMS menghasilkan berbagai macam komponen yang terdeteksi melalui waktu retensi dan luas puncak dapat dilihat pada table 4.4:

Tabel 4.4. Waktu Retensi dan Luas Tiap Komponen Hasil Modifikasi Biodiesel Variasi Waktu 30, 45, 60, 75 dan 90 menit.

No	Waktu Reaksi	Puncak	Waktu Retensi (menit)	Luas Area
1.	30 menit	1	8,80	0,14 %
		2	19,77	5,59 %
		3	20,33	17,97 %
		4	20,43	5,34 %
		5	21,40	2,29 %
		6	21,46	7,56 %
		7	22,02	23,53 %
		8	22,07	8,52 %
		9	22,26	3,94 %
2.	45 menit	1	19,79	8,98 %
		2	20,34	12,91 %
		3	20,41	2,17 %
		4	21,41	4,89 %
		5	21,51	14,67 %
		6	21,67	3,06 %
		7	22,01	16,66 %
		8	22,05	5,48 %
		9	24,14	3,36 %
		10	25,54	0,07 %
3.	60 menit	1	19,79	12,36 %
		2	20,29	13,45 %
		3	20,43	4,05 %
		4	21,41	3,06 %
		5	21,50	16,64 %
		6	21,96	12,48 %
		7	22,06	5,10 %
		8	24,14	4,28 %
		9	30,74	2,20 %
4.	75 menit	1	19,79	9,99 %
		2	20,31	11,39 %
		3	20,43	4,96 %
		4	21,41	3,16 %
		5	21,50	13,98 %
		6	21,66	2,38 %
		7	22,00	14,24 %
		8	22,07	8,10 %
		9	22,26	2,69 %
		10	24,13	2,83 %
		11	30,74	2,45 %
5.	90 menit	1	19,80	7,29 %
		2	20,35	6,69 %
		3	20,44	5,20 %
		4	21,42	3,53 %
		5	21,52	12,53 %
		6	21,67	2,81 %
		7	22,02	11,30 %
		8	22,06	3,53 %
		9	22,10	7,20 %
		10	22,27	7,34 %
		11	24,14	2,25 %

Untuk pola fragmentasi setiap komponen pada masing-masing sampel dapat dilihat pada Tabel 4.5. Sedangkan spektrum lengkap dapat dilihat pada Lampiran 6.

Tabel 4.5. Pola fragmentasi masing-masing komponen hasil modifikasi Biodiesel Reaksi 30, 45, 60, 75 dan 90 menit

Waktu	Puncak	Pola Fragmentasi	Prediksi Senyawa
30 Menit	1	270; 227; 143; 87; 74; 55	Metil palmitat
	2	256; 227; 213; 129; 73; 60	Asam palmitat
	3	284; 241; 157; 101; 88; 73; 55	Etil palmitat
	4	294; 263; 109; 95; 81; 67	Metil linoleat
	5	296; 264; 222; 180; 123; 98; 83; 55	Metil oleat
	6	264; 111; 97; 83; 69; 55	Asam oleat
	7	310; 264; 222; 180; 123; 101; 83; 55	Etil Oleat
45 Menit	1	270; 227; 143; 87; 74; 55	Metil palmitat
	2	256; 213; 129; 73; 60	Asam palmitat
	3	284; 157; 101; 88; 73; 55	Etil palmitat
	4	294; 263; 110; 95; 67	Asam 8,11 Oktadekadienoat
	5	298; 255; 143; 74; 55	Metil stearat
	6	264; 98; 83; 69; 55	Asam Oleat
60 Menit	1	270; 227; 143; 87; 74; 55	Metil palmitat
	2	256; 213; 129; 73; 60	Asam palmitat
	3	284; 241; 157; 101; 88; 73; 55	Etil palmitat
	4	294; 263; 109; 95; 81; 67; 55	Asam 8,11 Oktadekadienoat
	5	296; 264.; 222; 180; 123; 111; 97; 83; 69	Metil oleat
	6	264; 111; 97; 83; 69; 55	Asam oleat
	7	310; 264; 222; 111; 97; 83; 69; 55	Etil Oleat
75 Menit	1	270; 227; 143; 87; 74; 55	Metil palmitat
	2	256; 213; 129; 73; 60	Asam palmitat
	3	284; 241; 157; 101; 88; 73; 55	Etil palmitat
	4	294; 263; 123; 109; 95; 81; 67	Asam 10,13-Oktadekadienoat
	5	296; 264; 222; 180; 123; 111; 97; 83; 69; 55	Asam 8-oktadekanoat
	6	298; 255; 143; 87; 74; 55	Metil stearat
	7	264; 98; 83; 55	Asam Oleat
	8	310; 264; 222; 180; 123; 101; 83; 55	Etil Oleat
90 Menit	1	270; 227; 143; 87; 74; 55	Metil palmitat
	2	256; 213; 129; 73; 60	Asam palmitat
	3	284; 241; 157; 101; 88; 73; 55	Etil palmitat
	4	294; 263; 109; 95; 81; 67	Asam 8,11-Oktadekanoat
	5	296; 264; 222; 180; 111; 97; 83; 69; 55	Metil linoleat
	6	298; 255; 199; 143; 74; 55	Asam linoleat
	7	308; 280; 264; 123; 97; 81; 55	Asam Linoleat etil ester
	8	264; 222; 98; 83; 55	Asam Oleat
	9	310; 264; 222; 180; 123; 101; 83; 55	Etil Oleat
	10	167; 155; 108; 87; 55	Asam 9 hidroksiandekanoat

B. Pembahasan

Minyak CPO yang akan digunakan dikontakkan dengan karbon aktif terlebih dahulu untuk menurunkan kadar *Free Fatty Acid* (FFA). Bilangan asam ataupun *FFA* merupakan salah satu parameter penting dalam menentukan kualitas minyak. Bilangan asam merupakan jumlah asam lemak bebas yang ada di dalam minyak. Bilangan asam dinyatakan sebagai jumlah mg KOH dengan normalitas 0,1 yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas di dalam 1 gram minyak atau lemak. *FFA* atau derajat asam adalah banyaknya mL KOH dengan normalitas 0,1 yang dibutuhkan untuk menetralkan 100 gram minyak atau lemak (Ketaren 2008). Semakin tinggi bilangan asam ataupun *FFA* maka tingkat kerusakan minyak semakin tinggi. *FFA* juga dijadikan parameter untuk menentukan tahapan proses pembuatan biodisel. Jika *FFA* > 5% maka dilakukan proses 2 tahap (esterifikasi dan transesterifikasi). Sebelumnya diperoleh kadar *FFA* sebesar 2% dan setelah diturunkan menggunakan karbon aktif diperoleh kadar *FFA* sebesar 0,5%. Sehingga tidak diperlukan lagi untuk melakukan proses penentuan angka asam dan netralisasi, serta proses esterifikasi.

1. Sintesis Biodiesel

Minyak CPO disintesis dengan menggunakan reaksi transesterifikasi. Jenis alkohol yang digunakan adalah etanol karena selain harganya murah dan mudah diperoleh, etanol juga mudah bereaksi dengan trigliserida dan cepat melarutkan KOH yang digunakan sebagai katalis. Selain itu, etanol direkayasa dari biomassa (tanaman) melalui proses biologi (enzimatik dan fermentasi) sehingga tidak berbahaya. Katalis digunakan untuk meningkatkan laju reaksi dan rendemen. Pada penelitian ini digunakan katalis KOH karena KOH memiliki energi ionisasi yang lebih kecil sehingga lebih cepat untuk membentuk suatu

produk apabila digunakan sebagai katalis. Penggunaan katalis basa akan mengurangi pemakaian jumlah alkohol dan juga memiliki waktu reaksi yang pendek (Yasin, 2015: 3-4).

Konsentrasi KOH yang digunakan pada penelitian ini adalah sebesar 1 %. Semakin tinggi konsentrasi katalis yang digunakan, maka akan semakin meningkat pula jumlah molekul yang bereaksi membentuk etil ester, karena energi aktivasi untuk mengalami reaksi kimia untuk menghasilkan produk berkurang (Wahyuni dkk., 2011: 57).

Sedangkan perbandingan mol minyak dan etanol yang digunakan yaitu 1:12. Penggunaan alkohol berlebih dengan tujuan agar sabun dan garam alkali asam lemak yang dihasilkan tidak membentuk suatu padatan karena jika terbentuk sabun padat maka proses reaksi tidak dapat berlanjut membentuk metil ester (Pamata, 2008: 28-29).

Sintesis biodiesel dilakukan melalui proses transesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik sebesar 47 kHz dengan waktu reaksi 45 menit. Digunakan alat ultrasonik, untuk meningkatkan pembentukan gelembung. Ketika gelembung pecah akan membentuk emulsi yang dapat mempercepat jalannya reaksi. Selain mempercepat reaksi dan proses pemisahan fase gliserin dengan fase biodiesel, gelombang ultrasonik juga dapat meningkatkan nilai konversi minyak menjadi ester asam lemak. Putri, dkk (2012: 23), menyatakan bahwa proses transesterifikasi dengan bantuan ultrasonik akan memberikan hasil metil ester yang lebih tinggi dan hanya memerlukan waktu reaksi yang singkat disbanding menggunakan metode konvensional. Hal ini disebabkan energi aktivasi dapat ditekan oleh energi yang besar yang diperoleh dari proses kavitasi ultrasonik dan termal yang dihasilkan terhadap molekul-molekul.

Hasil yang diperoleh dari sintesis biodiesel melalui proses transesterifikasi dengan bantuan gelombang ultrasonik membentuk dua fasa yaitu fasa non polar (biodiesel) dengan warna kuning dan fasa polar (gliserol) dengan warna coklat. Terpisahnya kedua fasa ini disebabkan karena adanya perbedaan sifat kepolaran antara gliserol dan biodiesel. Kedua fasa tersebut dipisahkan kemudian fasa biodiesel dimurnikan untuk menghilangkan sisa gliserol, sabun, katalis dan etanol yang masih terkandung di dalamnya. Pemurnian dilakukan menggunakan talc [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$] dengan cara menambahkan 2% talc dari berat biodiesel yang diperoleh ke dalam biodiesel tersebut. Talc [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$] berfungsi sebagai adsorben yang akan menyerap sisa-sisa gliserol, sabun, katalis dan etanol. Campuran biodiesel dan talc diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 50 menit agar pengadukan merata dan optimal melakukan penyerapan. Setelah itu talc diendapkan lalu disaring kemudian dipanaskan untuk menghilangkan sisa pelarut.

Biodiesel hasil transesterifikasi selanjutnya dianalisis untuk mengetahui sifat dari biodiesel tersebut. Hasil analisis kemudian dibandingkan dengan standar yang sudah ditetapkan baik SNI atau *ASTM*. Analisis yang dilakukan meliputi densitas pada suhu 40°C , viskositas kinematik pada suhu 40°C , uji nyala dan uji titik beku. Berdasarkan perhitungan, densitas dari biodiesel yang diperoleh adalah $0,8235 \text{ g/cm}^3$. Sedangkan menurut SNI, densitas biodiesel yaitu $0,85\text{-}0,89 \text{ g/cm}^3$. Perbedaan densitas biodiesel dipengaruhi oleh komposisi asam lemak dan kemurnian bahan baku. Densitas akan meningkat seiring dengan penurunan panjang rantai karbon dan peningkatan jumlah ikatan rangkap pada asam lemak. Semakin jenuh minyak yang digunakan maka densitas akan semakin tinggi. Namun hasil yang diperoleh tidak sesuai dengan data SNI karena

densitasnya lebih rendah dari teori, disebabkan rantai karbonnya masih panjang dan masih memiliki asam lemak tidak jenuh atau berkurangnya jumlah asam lemak jenuh.

Selanjutnya dilakukan uji penentuan viskositas. Viskositas merupakan parameter penting dalam penentuan kualitas biodiesel. Viskositas akan mempengaruhi proses penyemprotan dan pembakaran bahan bakar pada mesin diesel. Viskositas biodiesel yang tinggi sangat baik untuk membantu lubrikasi mesin namun akan mempersulit proses atomisasi. Pada penelitian ini, viskositas kinematik yang diperoleh adalah sebesar 0,9650 cSt. Nilai viskositas yang diperoleh tidak memenuhi standar yaitu 2,3–6,0 cSt (SNI 04-7182-2006) dan 1,9–6,0 cSt (ASTM D 6751-2003).

Viskositas kinematik berhubungan dengan komposisi asam lemak bahan baku, jumlah ikatan rangkap dan kemurnian produk akhir. Viskositas kinematik berbanding lurus dengan panjang rantai karbon dan berbanding terbalik dengan jumlah ikatan rangkap. Semakin panjang rantai karbon asam lemak dan alkohol maka viskositas semakin besar. Sebaliknya viskositas semakin tinggi jika minyak semakin jenuh. Berdasarkan hasil perhitungan, viskositas biodiesel sangat rendah yang berarti minyak mengandung asam lemak tidak jenuh. Faktor lain yang juga berpengaruh adalah proses penyimpanan. Reaksi oksidasi akan meningkatkan viskositas biodiesel.

Selanjutnya uji titik nyala. Titik nyala atau *Flash point* merupakan suhu minimum terjadinya pelepasan uap pada permukaan cairan (biodiesel) untuk membentuk pembakaran ketika bercampur dengan udara (Allen 2011). *Flash point* menjadi ukuran penting karena kemampuan mudah terbakarnya biodiesel sehingga untuk menghindari resiko tersebut perlunya sistem yang aman selama

pengangkutan dan penyimpanan. SNI maupun *ASTM* menetapkan standar *flash point* di atas 100°C.

Nilai *flash point* biodiesel memenuhi standar yang ada. *Flash point* berkaitan dengan jumlah residu alkohol yang tertinggal di dalam biodiesel dan juga pelarut lain yang memiliki titik didih rendah. Semakin banyak jumlah residu alkohol di dalam biodiesel akan menurunkan nilai *flash point* (Mittelbach dan Remschmidt 2006).

2. Modifikasi Biodiesel

Biodiesel yang dihasilkan kemudian dimodifikasi. Tujuan dari modifikasi ini yaitu mengubah suatu struktur komponen asam lemak yang terkandung dalam biodiesel seperti asam oleat, linoleat, linolenat, palmitat dan stearat.

Pada penelitian ini telah dilakukan modifikasi biodiesel melalui proses oksidasi dengan menggunakan kalium permanganat (KMnO_4) sebagai zat pengoksidasi yang kuat. Reaksi oksidasi ini dilakukan dalam kondisi asam, karena diketahui bahwa ion permanganat memiliki nilai potensial reduksi sebesar 1,679 V pada kondisi asam, sehingga kekuatan oksidasinya paling besar (Rosalina, 2015:154). Campuran biodiesel dengan kalium permanganat (KMnO_4) dimasukkan ke dalam gelas kimia kemudian direaksikan dalam divais ultrasonik dengan panjang gelombang sebesar 47 kHz selama 30, 45, 60, 75 dan 90 menit.

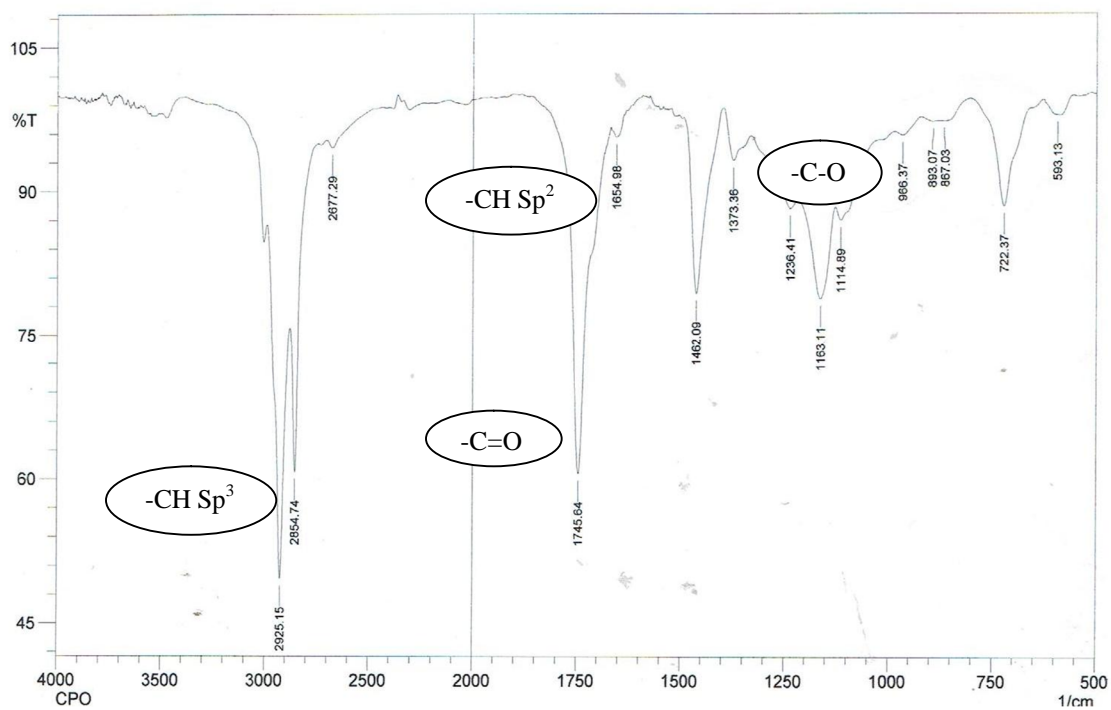
Reaksi yang diharapkan terjadi adalah reaksi pemaksapisahan oksidatif yang akan memutus ikatan rangkap pada asam oleat, linoleat, linolenat dan palmitat. Namun tidak menutup kemungkinan adanya produk-produk lain misalnya epoksida, aldehid dan atau asam karboksilat dan asam lemak yang ikatan rangkapnya tidak terputus.

Setelah dilakukan proses pengadukan dalam divais ultrasonik, biodiesel kemudian disaring. Namun biodiesel ini tak dapat tersaring dan hanya tertinggal di dalam kertas saring disebabkan biodiesel memadat. Hal ini terjadi karena titik tuangnya yang tinggi. Semakin tinggi ketidakjenuhan, titik tuang akan semakin rendah, namun biodiesel hasil modifikasi pada penelitian ini memiliki tingkat kejenuhan yang tinggi sehingga titik tuangnya pun tinggi. Titik tuang juga dipengaruhi oleh panjang rantai karbon. Semakin panjang rantai karbon, semakin tinggi titik tuangnya. SNI menetapkan titik tuang maksimum 18°C , namun pada penelitian ini, biodiesel memadat pada suhu ruang, yang artinya tidak sesuai dengan ketentuan SNI.

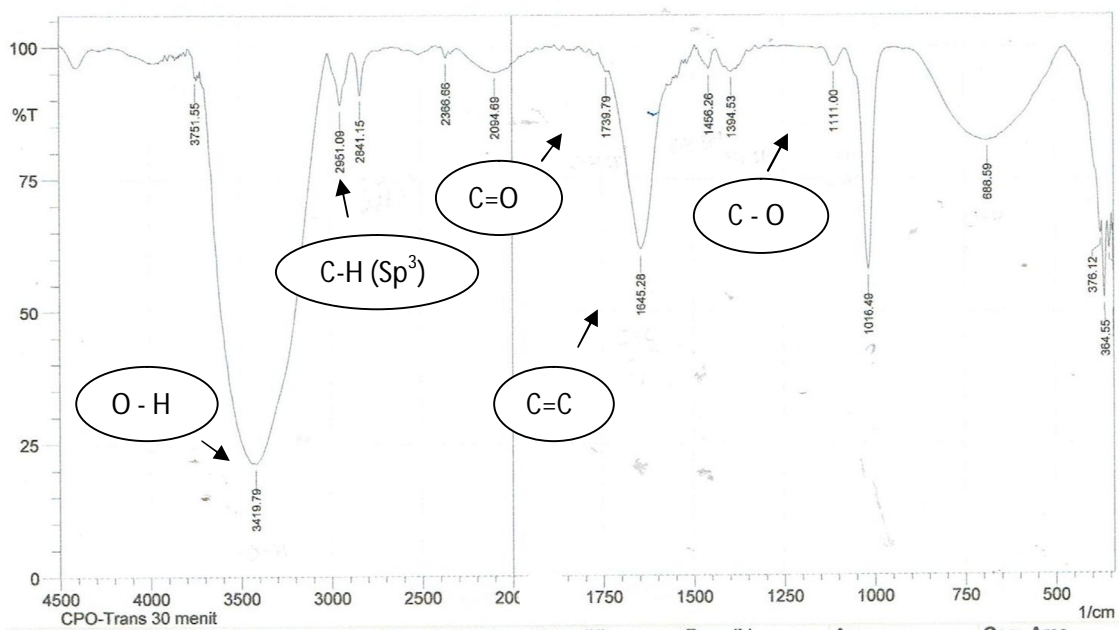
3. Identifikasi Biodiesel

a. Analisis IR

Untuk menentukan keberhasilan hasil modifikasi biodiesel menggunakan kalium permanganat (KMnO_4), maka sampel yang telah dimurnikan kemudian dianalisis dengan menggunakan instrumen IR dan GCMS. Analisis tiap sampel dengan menggunakan instrumen IR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa biodiesel dari hasil modifikasi. Hasil spektrum IR pada CPO murni dan modifikasi biodiesel pada waktu reaksi 30 menit dapat dilihat pada gambar di bawah ini:



Gambar 4.1. Spektrum IR Minyak CPO Murni



Gambar 4.2. Spektrum IR Modifikasi Biodiesel 30 Menit

Pada waktu 30 menit, dari spektrum menunjukkan bahwa modifikasi biodiesel dengan bantuan gelombang ultrasonik menghasilkan produk dengan gugus-gugus fungsi yang khas, seperti serapan regangan C=O yang merupakan salah satu pita dalam spektrum inframerah yang paling mudah terdeteksi pada sampel yaitu pita bagian tengah spektrum dengan intensitas lemah. Gugus karbonil ini terdeteksi pada frekuensi regang $1739,79\text{ cm}^{-1}$. Kemudian satu pita lagi yang mudah dideteksi dari spektrum yaitu vibrasi regang C-O pada frekuensi $1111,00\text{ cm}^{-1}$. Pita ini menunjukkan bahwa sampel adalah senyawa metil ester dari asam lemak rantai panjang. Serapan regangan vibrasi dari tekukan dan regangan C-H (sp^3) juga terdeteksi pada frekuensi $2951,09$ dan $2841,15\text{ cm}^{-1}$ dan regang C-H (sp^2) pada frekuensi $1456,26$ dan $1394,53\text{ cm}^{-1}$. Kemudian terdeteksi pula regang O-H yang kuat dan tajam dengan serapan $3419,79\text{ cm}^{-1}$ serta regang C=C yang kuat dan tajam dengan serapan $1645,28\text{ cm}^{-1}$.

Jika dibandingkan dengan hasil IR pada minyak murni, tidak terdapat regang serapan O-H, namun pada semua sampel hasil modifikasi terdapat regang serapan O-H yang kuat yang menandakan terjadinya reaksi oksidasi pada sampel. Pada minyak murni juga terdapat pita gugus karbonil yang kuat, akan tetapi, gugus karbonil pada waktu reaksi 30 menit regang serapannya menjadi lemah. Adanya pita gugus karbonil menunjukkan adanya senyawa keton yang artinya penelitian ini menghasilkan senyawa yang diinginkan. Adapun gugus C=C pada minyak murni memiliki regang serapan yang lemah, namun menjadi regangan yang kuat pada semua sampel setelah dimodifikasi, sehingga dapat dikatakan reaksi KMnO_4 hanya mampu memutuskan ikatan rangkap asam lemak jenuh. Namun KMnO_4 mampu mengoksidasi menghasilkan biodiesel ditandai dengan adanya gugus O-H dan diperkuat dengan adanya gugus karbonil (keton).

Hasil data spektrum dari kelima sampel menunjukkan bahwa semua pita-pita terlihat hampir sama dengan produk etil ester. Perbedaannya hanya terletak pada serapan regang C=O yang tidak terdeteksi pada waktu reaksi 60, 75 dan 90 menit. Kelima sampel memiliki serapan regang O-H yang tajam dan kuat serta serapan regang C=C kuat yang menunjukkan bahwa masih terdapat ikatan rangkap pada hasil modifikasi menggunakan KMnO_4 tersebut.

b. Analisis GC-MS

Langkah selanjutnya adalah analisis GCMS untuk biodiesel hasil modifikasi. Penggunaan GCMS bertujuan untuk mengetahui berbagai macam komponen senyawa yang terdeteksi, waktu retensi dan luas puncak tiap komponen dalam sampel. Sedangkan struktur molekul dapat diketahui dari pola fragmentasinya.

Data spektrum menunjukkan bahwa reaksi dengan waktu 30 menit terdiri atas sembilan komponen. Tiap komponen masing-masing memiliki luas area yang berbeda. Luas puncak komponen yang paling rendah ditunjukkan pada puncak pertama ($t_R = 8,80$) dengan luas area sebesar 0,14 %. Sedangkan luas puncak paling tinggi ditunjukkan oleh puncak keenam ($t_R = 22,02$) dengan luas area sebesar 23,53 %. Untuk waktu retensi dan luas area pada variasi waktu 45, 60, 75 dan 90 menit dalam alat ultrasonik, tidak jauh berbeda dengan variasi waktu 30 menit. Lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Pada waktu reaksi 30 menit, terdapat struktur senyawa nonanal yang merupakan senyawa aldehid yang terdapat pada rentang waktu 8,80 dengan luas area sangat kecil yaitu 0,14%. Sedangkan senyawa-senyawa makro dengan luas area yang tinggi merupakan asam-asam seperti asam heksadekanoat yang merupakan metil palmitat, asam oktadekanoat yang merupakan metil oleat dan

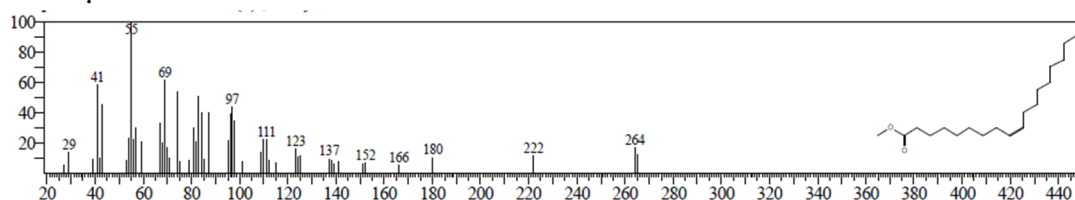
asam 9,12-oktadekanoat. Namun terdapat pula senyawa etil oleat pada rentang waktu 22,07 dengan luas area cukup tinggi yaitu 8,52%. Luas area tertinggi yaitu pada 23,53% dengan rentang waktu 22,02 merupakan senyawa asam 9-oktadekanoat yang merupakan asam oleat.

Pada waktu reaksi 45, 60, 75 dan 90 menit juga terdapat senyawa-senyawa asam sama dengan waktu reaksi 30 menit tetapi hanya pada waktu 45, 60 dan 90 menit yang terdapat senyawa etil olet pada rentang waktu hampir sama yaitu 22,00. Namun pada waktu 45 dan 90 menit terdapat senyawa ethyl 2-(metoxymethyl)pyrrolidine-1-carboxylate pada rentang waktu 25,54 dan 24,64 dengan luas area yang sangat kecil yaitu 0,07% dan 1,11% yang merupakan asam karboksilat. Waktu 60 dan 75 menit tidak terdapat senyawa aldehid atau keton maupun epoksida.

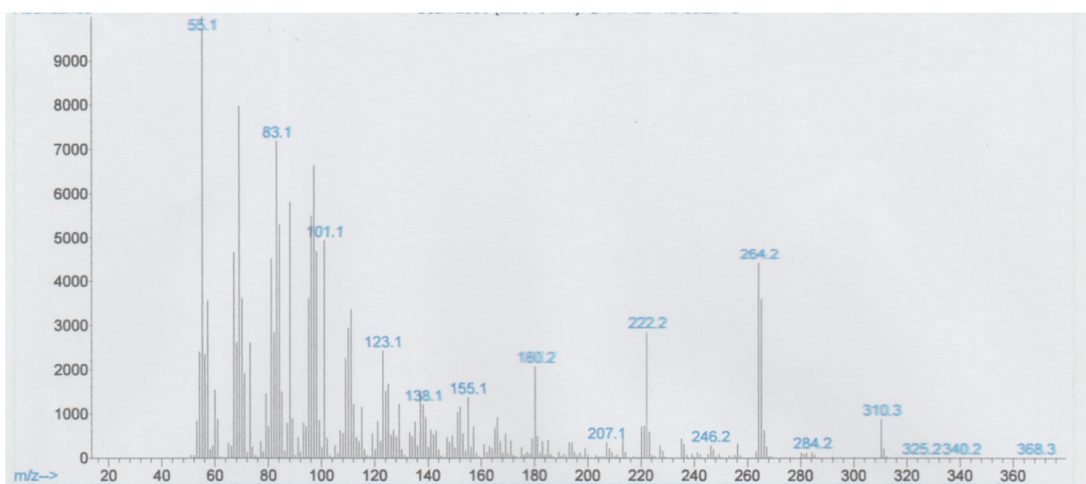
Dari hasil fragmentasi dapat disimpulkan bahwa tiap sampel hasil modifikasi masing-masing menghasilkan beberapa komponen yang tidak jauh berbeda. Hanya saja setiap komponen terpecah menjadi beberapa fragmen-fragmen tersendiri. Seperti pada sampel hasil modifikasi dengan waktu 30 menit menunjukkan bahwa pada puncak pertama dengan kelimpahan massa sebesar 270 m/z sesuai dengan teori bahwa komponen ini merupakan metil palmitat. Puncak kedua merupakan asam heksadekanoat (asam palmitat) dengan kelimpahan massa 256 m/z.

Puncak ketiga dan keempat sesuai dengan teori bahwa ion fragmen yang memiliki kelimpahan massa 294 m/z dan 296 m/z merupakan metil linoleat dan metil oleat. Sedangkan pada puncak kelima dan keenam dengan kelimpahan massa sebesar 280 m/z dan 310 m/z sesuai dengan teori bahwa ion fragmen ini merupakan asam oleat dan etil oleat. Dari beberapa komponen ini masing-masing

terpecah menjadi beberapa fragmen. Lebih jelasnya dapat dilihat pada salah satu struktur pola fragmentasi dari komponen senyawa etil oleat pada minyak CPO murni dan hasil modifikasi di bawah ini

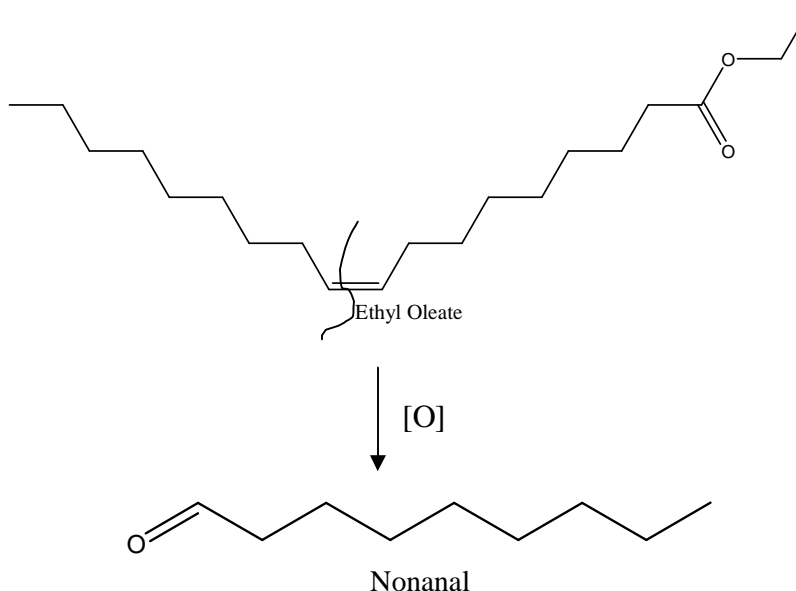


Gambar 4.3. Pola Fragmentasi Senyawa Etil Oleat pada Minyak CPO Murni



Gambar 4.4. Pola Fragmentasi Senyawa Etil Oleat pada Hasil Modifikasi

Berikut adalah struktur dari etil oleat yang menunjukkan perpotongan menjadi nonanal:



Gambar 4.5. Struktur Komponen Etil Oleat menjadi Nonanal

Berdasarkan struktur yang dihasilkan dapat disimpulkan bahwa modifikasi ini menghasilkan pemutusan pada etil oleat yang teroksidasi menjadi senyawa yang diprediksi sebagai nonanal yang merupakan senyawa aldehyd. Namun nonanal ini hanya berupa senyawa minor karena hanya memiliki luas area sangat kecil yaitu 0,14%. Adapun hasil modifikasi campuran lain terfragmentasi menjadi beberapa komponen. Dari beberapa komponen ini muncul produk-produk lain seperti asam 9,12 heksadekanoat, asam 8,11 oktadekadienoat dan 10,13 oktadekadienal.

BAB V

PENUTUP

A. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Modifikasi biodiesel melalui proses oksidasi KMnO_4 3,16% dengan bantuan gelombang ultrasonik berhasil mengoksidasi struktur yang ditandai dengan terbentuknya gugus OH dan gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) atau keton.
2. Nilai konversi biodiesel yang diperoleh dan hasil modifikasi pada waktu 30, 45, 60, 75 dan 90 menit berturut-turut adalah 61,1%; 45,1%; 19,8%; 36,5%; 27,4% dan 19,3%.
3. Modifikasi biodiesel dengan waktu reaksi 30, 45, 60, 75 dan 90 menit menghasilkan komponen-komponen: metil palmitat, etil linoleat, etil oleat, Asam palmitat, asam oleat, 9,12 Asam oktadekadienoat asam oktadekadienoat 8,11 dan 10,13 oktadekadienal serta nonanal sebagai senyawa minor.

B. Saran

Saran yang dapat disampaikan yaitu sebaiknya pada penelitian selanjutnya menggunakan pengoksidator lain selain kalium permanganat (KMnO_4) seperti asam peroksida yang mampu mengoksidasi alkena serta menggunakan sampel minyak lain yang lebih baik selain minyak CPO.

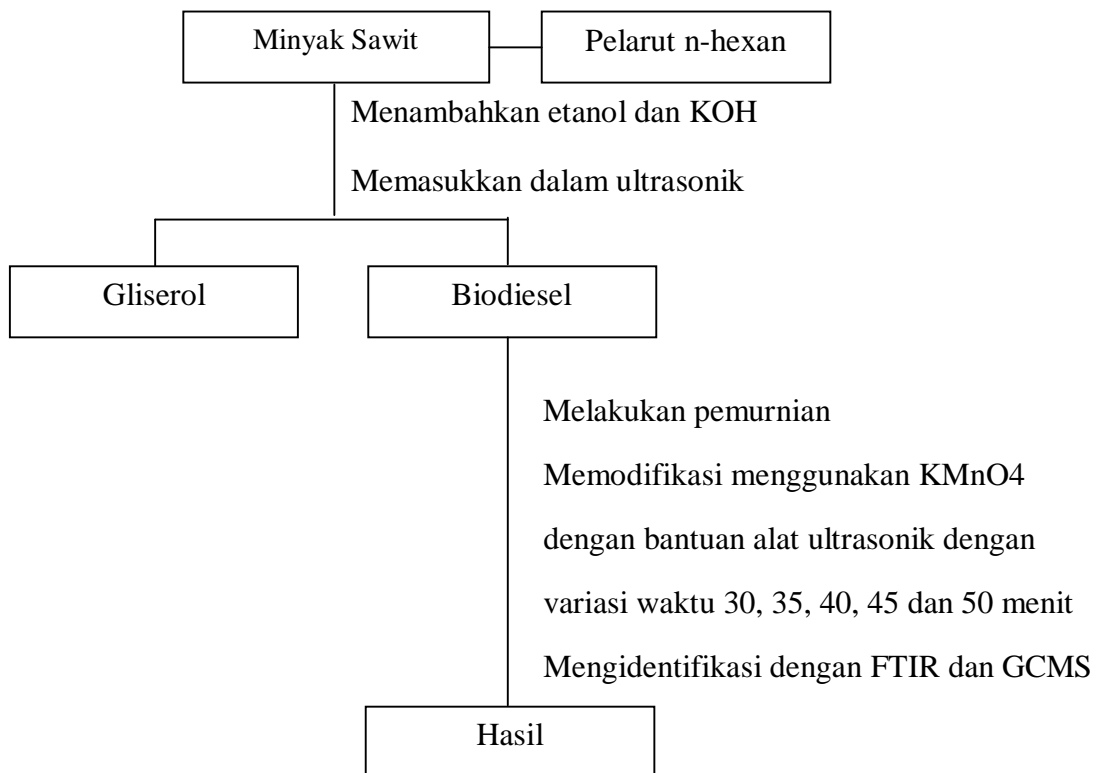
DAFTAR PUSTAKA

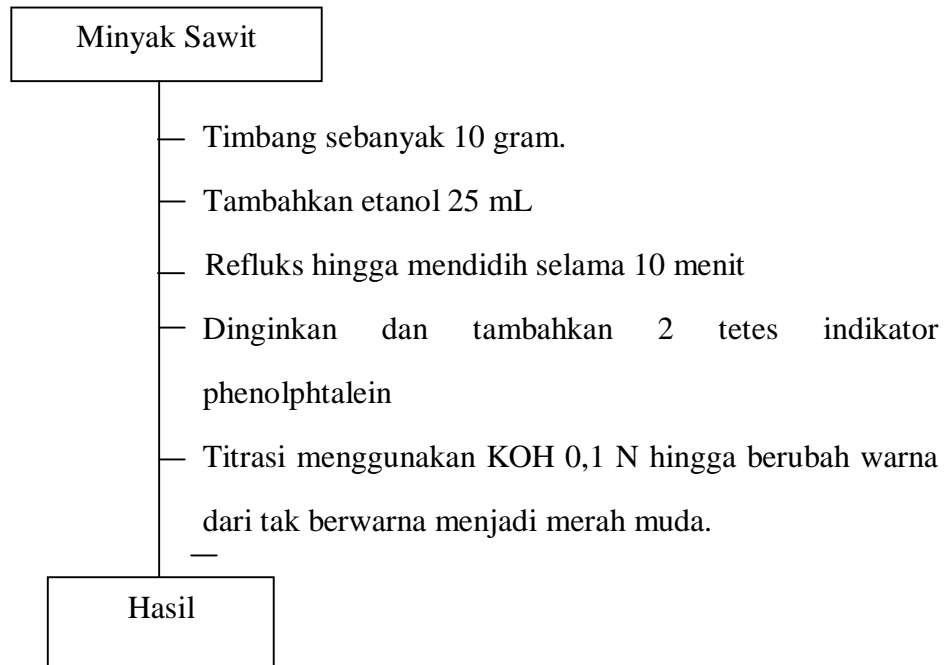
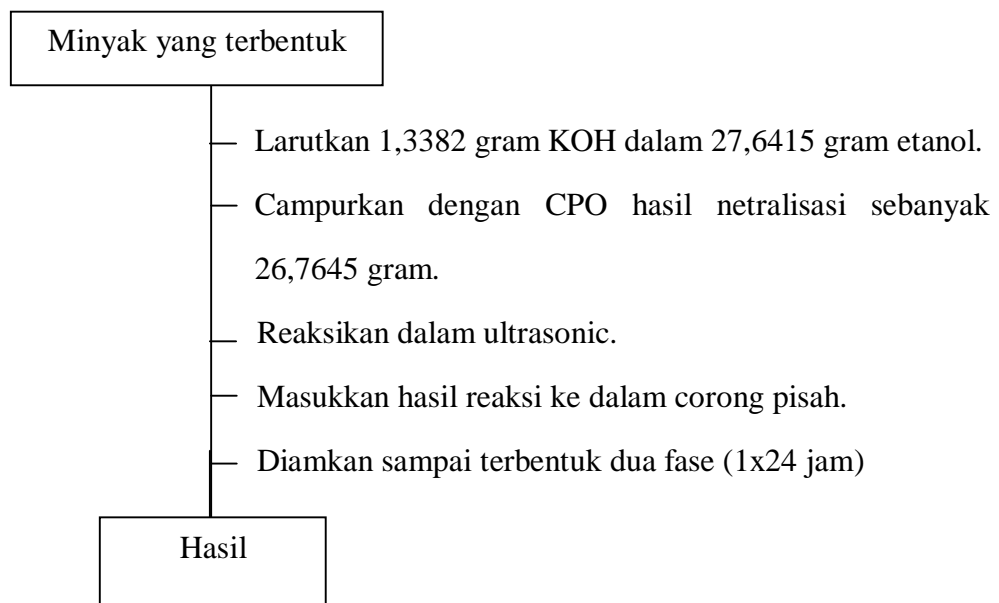
Al-Qur'an Al-Karim

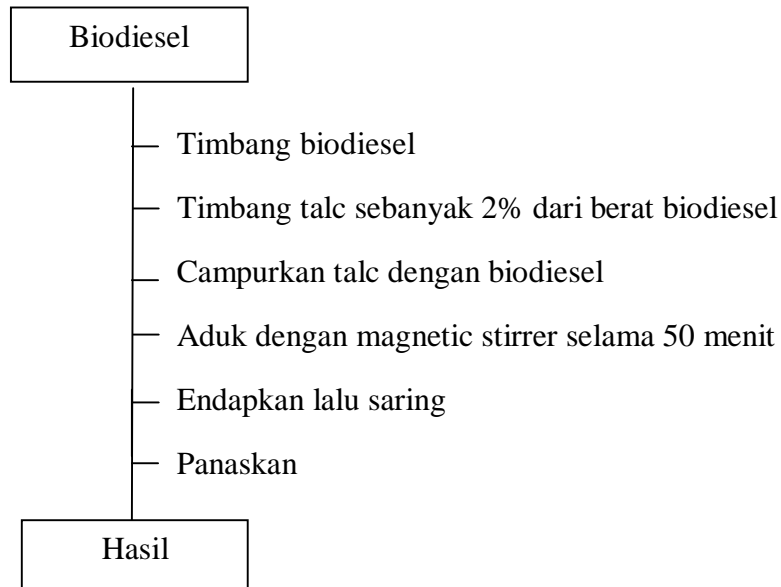
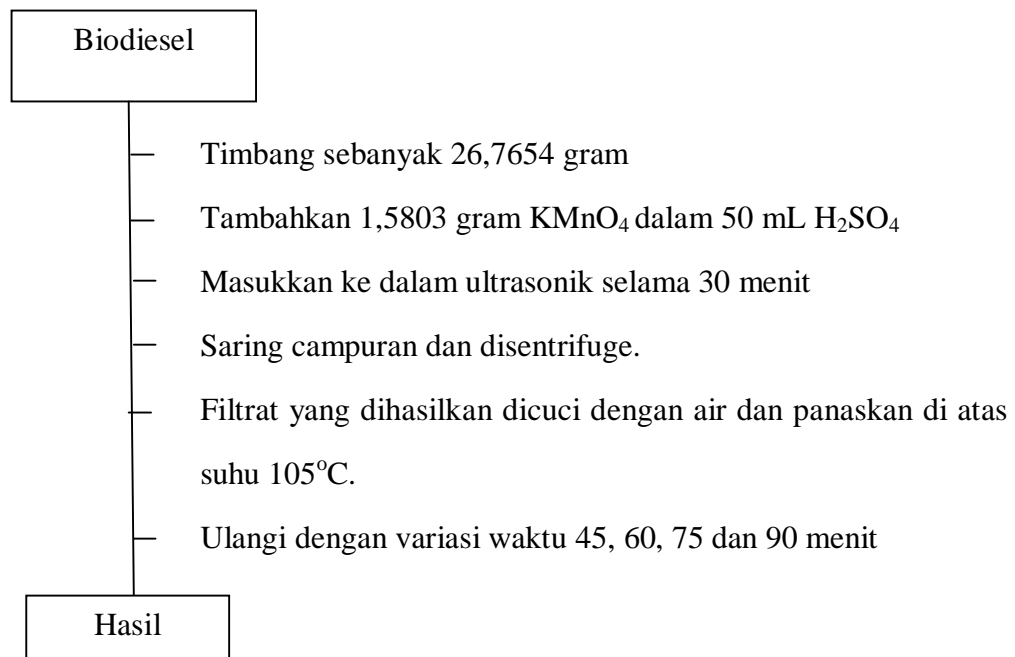
- Atadashi, I.M. Purification of Crude Biodiesel Using Dry Washing and Membrane Technologies". *Alexandria Engineering Journal* (2015) 54: 1267-1270.
- Aziz, Isalmi. "Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Goreng Bekas". *Skripsi* (2012)
- Bintang, Maria. *Biokimia Teknik Penelitian*. Jakarta: Erlangga, 2010.
- Bismo, Setijo. "Sintesis Biodiesel dengan Teknik Ozonasi: Ozonolisis Etil Ester Minyak Sawit sebagai suatu Bahan Bakar Mesin Diesel Alternatif". *Jurnal Teknik Kimia Indonesia* 4 No. 1 (2008): 175-176.
- Bulan, Rumondang. "Reaksi Asetilasi Eugenol dan Oksidasi Metil Iso Eugenol." FMIPA Universitas Sumatera Utara, 2004: 3.
- Dash, Sukaylan, dkk. "Oxidation by Permanganate: Synthetic and Mechanistic Aspects". *Tetrahedron* 65, no. 859 (2009), h. 707-739. <http://www.elsevier.com/locate/tet> (22 Oktober 2016).
- Day Jr, R.A. dan Underwood, A.L. *Quantitative Analysis Sixth Edition*. Terj. Sopyan, Iis. *Analisis Kimia Kuantitatif Edisi Keenam*. Jakarta: Erlangga, 1998.
- Dewajani, Heny. "Pembuatan Biodiesel dari Minyak Sawit Secara Kontinyu dalam Model reactor Berisian", *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" Pengembangan Teknologi Kimia untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia* (2011): 2.
- Fernandez, Benny Rio, "Kelapa Sawit dan Manfaatnya". Kementerian Perindustrian, 2015: 6.
- Fessenden, Ralp J dan Joan S. Fessenden. *Kimia organik*, edisi ketiga, jilid 2. Terj. Aloysius Hadyana Pudjaatmaka. Jakarta: Erlangga, 1982.
- Harjono, "Sintesis Poliuretan dari Minyak Jarak Pagar dan Aplikasinya Sebagai Bahan Pelapis." *Tesis*. IPB. Bogor, 2009: 24.
- Hidayati, Rahmi, dkk. "Pengaruh Penambahan H₃PO₄ dan Resin Kation Anion terhadap Persen Total Gliserol Hasil Samping Pembuatan Biodiesel". *Jurnal Teknik Kimia* 8 No. 4, (2012): 32-33.

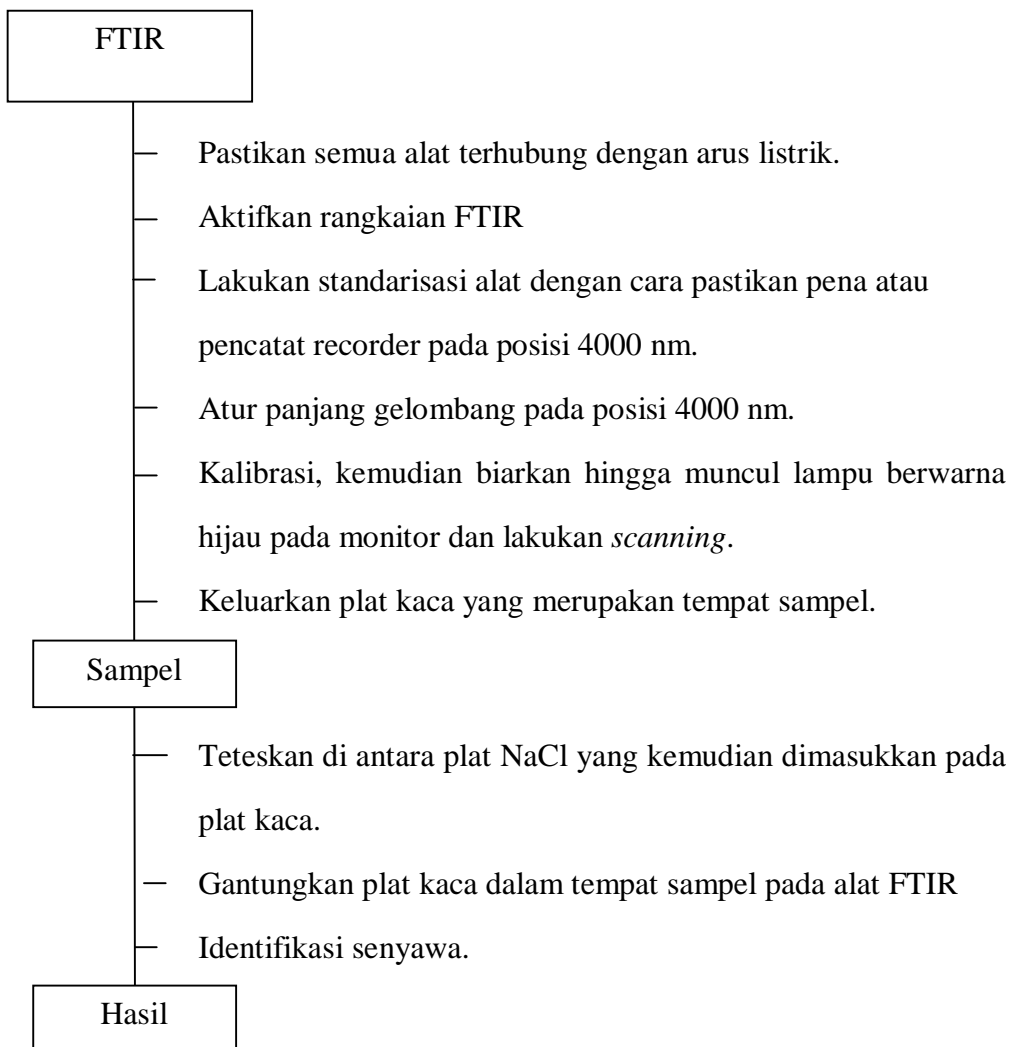
- Holilah, dkk, “Sintesis dan Karakterisasi Biodiesel dari Minyak Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma*) dengan Variasi Konsentrasi Katalis NaOH”, *Jurnal MIPA* 36 No. 1 (2013): 52.
- Jatyaraga, Bagas A, dkk. “Pengaruh Massa Magnesium Silikat (Magnesol) dan Waktu Operasi pada Proses Pemurnian Biodiesel”. *Konversi* 4 No. 1 (2015): 1-5
- Kementerian Agama RI. *Al-Qur'an dan Terjemahnya*. PT. Medika Cipta Surabaya. 2012
- Kristanto, Philip dan Winaya, Ricky. “Penggunaan Minyak Nabati sebagai Bahan Bakar Alternatif pada Motor Diesel Sistem Injeksi Langsung”. *Jurnal Teknik Mesin* 4 No. 2 (2002): 100.
- Kusminingrum, Nanny. “Bahan Bakar Nabati sebagai Salah Satu Alternatif untuk Mendukung Penggunaan Bahan Bakar Ramah Lingkungan”. (2013): 5-6.
- Muhammad, Bin Abdullah. *Tafsir Ibnu Katsir Jilid 3, Cet. Kedua*. Bogor: Pustaka Imam asy-Syafi’I, 2003.
- Muhammad, Bin Abdullah. *Tafsir Ibnu Katsir Jilid 4, Cet. Kedua*. Bogor: Pustaka Imam asy-Syafi’I, 2003.
- Mulyana, Rida. “Standard dan Mutu (Spesifikasi) Bahan Bakar Nabati (Biofuel) Jenis Minyak Nabati Murni Untuk Bahan Bakar Motor Diesel Putaran Sedang”, 2013.
- Murni. “Kaji Eksperimental Pengaruh Temperatur Biodiesel Minyak Sawit Terhadap Performansi Mesin Diesel *Direct Injection* Putaran Konstan”. *Tesis Teknik Mesin* (2010): 1.
- Nurhayati. “Proses Pengolahan Bahan Baku Biomassa Menjadi Biodiesel”. *Modul* (2014): 29.
- Nurlina. “Modifikasi Biodiesel dari Minyak Biji Kemiri (*Aleurites moluccana*) Melalui Reaksi Oksidasi dengan Bantuan Gelombang Ultrasonik”. *Skripsi*. Makassar: Fakultas Sains dan Teknologi UIN Alauddin Makassar, 2014.
- Pamata, Nathasya, “Sintesis metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Biji Kemiri (*Aleurites moluccana*) hasil Ekstraksi Melalui Metode Ultrasonokimia”. *Skripsi*. FMIPA UI. Jakarta, 2008, h. 5: 28-29.
- Putra, Darma. “Penurunan Titik Awan Biodiesel Melalui Penambahan Aditif Ester Asam Lemak Bercabang”. *Tesis*. ITB. Bandung, 2008: 2.
- Rahmani, Rizqika “Penentuan Sifat Fisiko-Kimia dan Komposisi Asam Lemak Penyusun Trigliserida Serta Optimasi Kondisi Reaksi Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Minyak Biji Sirsak (*Annona muricata*)” *Skripsi*. Depok: FMIPA UI, 2008: 36.

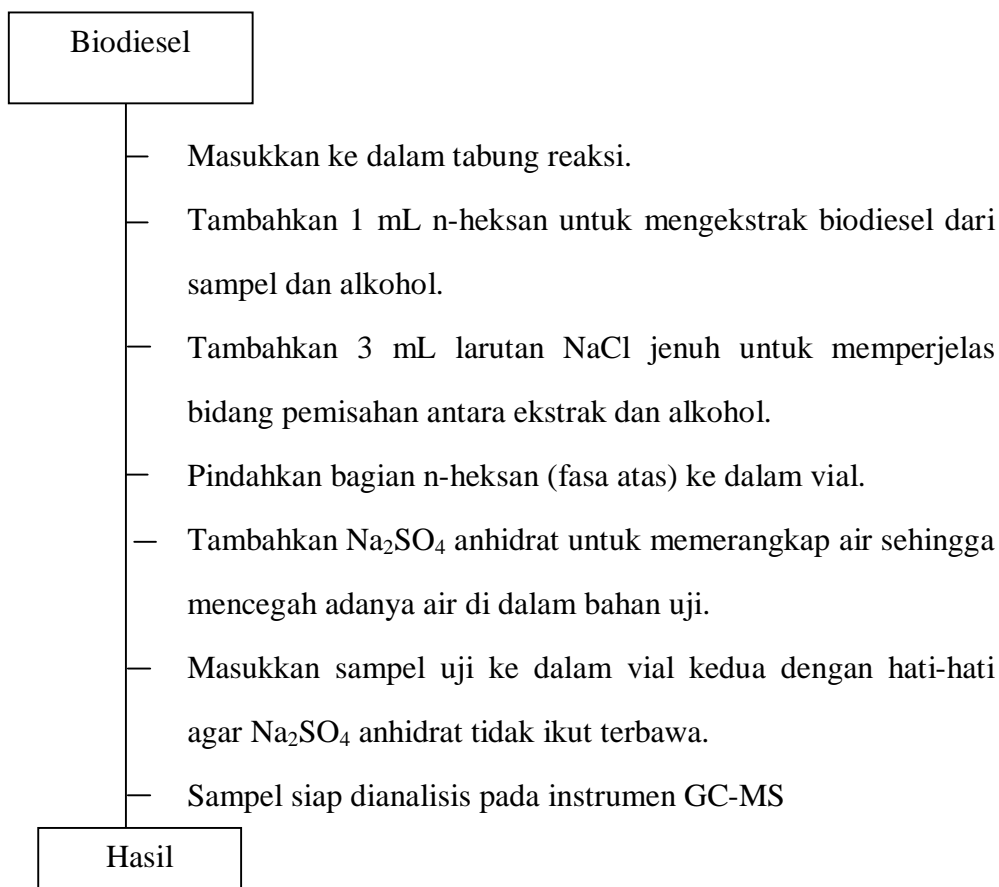
- Rangkuti, Lahuddin. "Analisa Kadar Asam Lemak Bebas (ALB). Kadar Air dan Kadar Kotoran pada Minyak Kelapa Sawit (CPO) Hasil Olahan PT. Mopoli Raya Aceh Tamiang". *Karya Ilmiah*. USU. Medan, 2007: 8.
- Risnoyatiningsih, Sri. "Biodiesel From Avocado Seeds By Transesterification Process". *Jurnal Teknik Kimia* 5 No. 1 (2010): 6-7.
- Rivai, Harizul. "Penafsiran Spektrum Infra-Merah. Fakultas Farmasi Universitas Andalas"
- Rosalina, Reny, dkk. "Reaksi Oksidasi dengan Kalium Permanganat (KMnO₄) pada Senyawa Kinin". *Jurnal Penelitian The dan Kina* 2, no. 18 (September 2015), h. 151-158.
- Sastrohamidjojo, Hardjono dan Harno Dwi Pranowo. *Sintesis Senyawa Organik*. Jakarta: Erlangga, 2009.
- Setiawan, Nanang "Sintesis Biodiesel Bertitik Awan Rendah dari Minyak Sawit." *Tesis*, Institut Teknologi Bandung, 2008: 1-3.
- Shihab, M. Quraish. *Tafsir Al-Mishbah: Pesan, Kesan dan Keserasian Al-Quran*. Jakarta: Lentera Hati, 2002: 574.
- Silverstein, Robert M, dkk. *Spectrometric Identification of Organic Compounds, Seventh Edition*. United States of America: John Wiley dan Sons, INC, 2005.
- Siswahyu, Agung dan Tri Yuni Hendrawati. "Studi Pustaka Modifikasi Minyak Nabati Sebagai Sumber Bahan Baku Pelumas Bio". *Jurnal Teknologi* 2, no. 2 (Juli 2013), h. 23-32.
- Supranto, S "Palm Oil Transesterification Processing too Biodiesel Using a Combine of Ultrasonic and Chemical Catalyst, 21 (1). Chemical Engineering Departement, Gadj Mada University, Yogyakarta, 2013, h. 567.
- Suwarto, dkk. *Top 15 Tanaman Perkebunan*. Jakarta: Penebar Swadaya, 2014.
- Widayat, dkk. "Optimization Process of Biodiesel Production from Nyamplung Seed (*Calophyllum inophyllum* L) Using In Situ Process and Ultrasonic Assisted". *Departement of Chemical Faculty of Engineering Diponegoro University Semarang*, 2012, h. 2.
- Yasin, Muhammad. "Pengaruh Konsentrasi Katalis KOH terhadap Sintesis Biodiesel dari Minyak Limbah Industri Kelapa Sawit". *Skripsi* (2015): 3-4.

Lampiran 1. Skema Prosedur Kerja

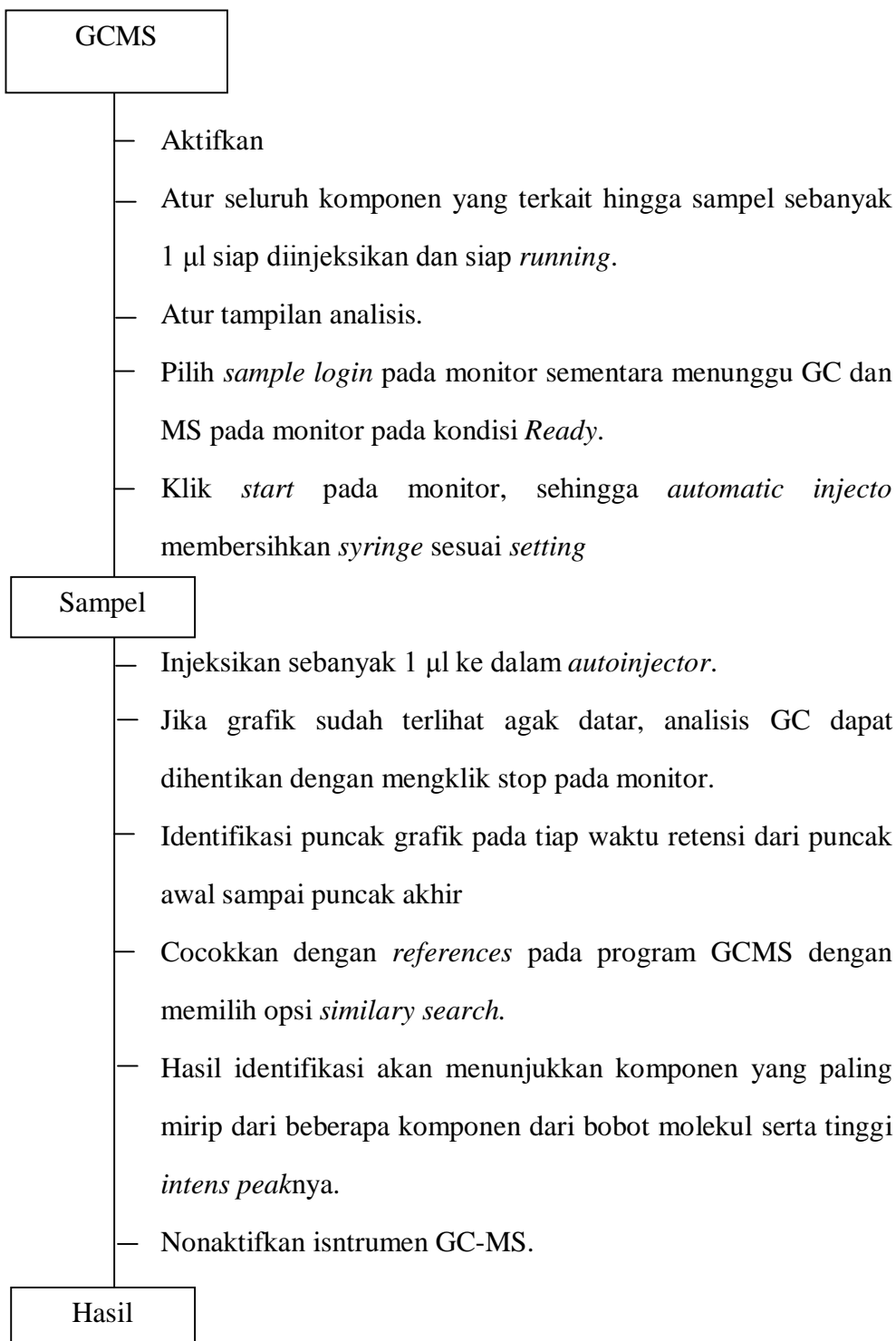
Lampiran 2. Prosedur Kerja Proses transesterifikasi dan Modifikasi Biodiesel**a) Penentuan Kadar Free Fatty Acid (FFA)****b) Proses Transesterifikasi**

c) Pemurnian Biodiesel**d) Modifikasi Biodiesel Menggunakan KMnO_4** 

e) Identifikasi Gugus Fungsi dengan FTIR

f) Identifikasi dengan GCMS**1) Preparasi Sampel**

2) Identifikasi



Lampiran 3.

Tabel 2.1. Ketersediaan Energi Fosil Indonesia

Energi	Sumber Daya yang Dibutuhkan	Cadangan Dunia	Sumber Daya yang Tersedia	Rasio Cadangan Produksi (tahun)
Batubara	5000 Mton	0,55%	170 Mton	29
Gas	2300 MTOE	1,39%	72 MTOE	32
Minyak	700 Mton	0,43%	68 Mton	10

Tabel 2.2. Standar dan Mutu Bahan Bakar Nabati (Biofuel) SNI- 7431 – 2013

No	Parameter Uji	Metode uji	Persyaratan	Satuan min/max
1	Massa jenis pada 40°C	ASTM D-1298 atau ASTM D-4052	0,85 – 0,89	g/cm ³
2	Viskositas kinematik pada 40°C	ASTM D-445	2,3 – 6,0	Mm ² /s (cSt)
3		ASTM D-613 atau ASTM D-6890	51	Min
4	Titik nyala (mangkuk tertutup)	ASTM D-93	100	°C, min
5	Titik kabut	ASTM D-2500	18	°C, maks
6	Angka Asam	AOCS Cd 3d-63 atau ASTM D-664	0,6	Mg-KOH/g, maks
7	Gliserol bebas	AOCS Ca 14-56 atau ASTM D-6584	0,02	%-massa, maks
8	Gliserol total	AOCS Ca 14-56 atau ASTM D-6584	0,24	%-massa, maks
9	Kadar ester metil	Lihat bagian 9.15 pada SNI 7182:2012	96,5	%-massa, min
10	Angka iodium	AOCS Cd 1-25	115	%-massa (g-I ₂ /100 g), maks

Tabel 2.3. Jenis asam lemak yang terdapat dalam minyak kelapa sawit

Asam Lemak	% Terhadap Asam Lemak Total	
	Kisaran	Rata-Rata
Asam Laurat (C12:0)	0,1 – 1,0	0,2
Asam Miristat (C14:0)	0,9 – 1,5	1,1
Asam Palmitat (C16:0)	41,8 – 45,8	44,0
Asam palmitoleat (C16:1)	0,1 – 0,3	0,1
Asam Stearat (C18:0)	4,2 – 5,1	4,5
Asam Oleat (C18:1)	37,3 – 40,8	39,2
Asam Linoleat (C18:2)	9,1 – 11,0	10,1
Asam Linolenat (C18:3)	0,0 – 0,6	0,4
Asam Arakidonat (C20:0)	0,2 – 0,7	0,4

Lampiran 4. Perhitungan

1. Penentuan FFA

Diketahui V KOH	: 0,001 mL
Mr asam lemak	: 267,6454 g/mol
N KOH	: 0,1 grek/L
Berat sampel	: 5,0008 g

$$\begin{aligned}\% \text{ FFA} &= \frac{V \text{ KOH} \times \text{Mr asam lemak} \times N \text{ KOH}}{\text{berat sampel}} \times 100\% \\ &= \frac{0,001 \text{ mL} \times 267,6454 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,1 \text{ grek/L}}{5,0008 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 0,53 \%\end{aligned}$$

2. Sintesis Biodiesel

a. Penentuan Mr *Crude Palm Oil* (CPO)

$$\text{MrCPO} = \text{Mr total asam lemak}$$

1. Mr Asam laurat ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$)

$$\text{Kadar} = 224,34 \text{ gr/mol} \times \frac{0,2}{100}$$

$$\text{Kadar} = 0,4487 \text{ gr/mol}$$

2. Mr Asam miristat ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$)

$$\text{Kadar} = 228,38 \text{ gr/mol} \times \frac{1,1}{100}$$

$$\text{Kadar} = 2,5122 \text{ gr/mol}$$

3. Mr Asam palmitat ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)

$$\text{Kadar} = 256,43 \text{ gr/mol} \times \frac{44,0}{100}$$

$$\text{Kadar} = 112,8292 \text{ gr/mol}$$

4. Mr Asam stearat ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)

$$\text{Kadar} = 284,48 \text{ gr/mol} \times \frac{4,5}{100}$$

$$= 12,8016 \text{ gr/mol}$$

5. Mr Asam oleat ($C_{17}H_{33}COOH$)

$$\begin{aligned}\text{Kadar} &= 282,47 \text{ gr/mol} \times \frac{39,2}{100} \\ &= 110,7282 \text{ gr/mol}\end{aligned}$$

6. Mr Asam linoleat ($C_{17}H_{31}COOH$)

$$\begin{aligned}\text{Kadar} &= 280,45 \text{ gr/mol} \times \frac{10,1}{100} \\ &= 28,3255 \text{ gr/mol}\end{aligned}$$

Mr CPO = Mr total asam lemak

$$= 267,6454 \text{ gr/mol}$$

b. Penentuan Bobot Untuk Reaksi Transesterifikasi

Minyak: Alkohol (0,1 : 1,2)

1. Minyak

$$n = \frac{\text{gr}}{\text{mr}}$$

$$0,1 \text{ mol} = \frac{\text{gr}}{267,6454 \text{ gr/mol}}$$

$$\text{gr} = 26,7645 \text{ gram}$$

2. Etanol

$$n = \frac{\text{gr}}{\text{mr}}$$

$$1,2 \text{ mol} = \frac{\text{gr}}{46,0692 \text{ gr/mol}}$$

$$\text{gr} = 55,2830 \text{ gram}$$

3. KOH 1%

$$\text{bobot} = \frac{1}{100} \times \text{bobot minyak}$$

$$= \frac{1}{100} \times 26,7645 \text{ gr}$$

$$= 0,2676 \text{ gram}$$

3. Penentuan Bobot untuk Modifikasi Struktur

CPO : KMnO_4 (0,01 : 0,001)

A. Berat *Crude Palm Oil* (CPO)

$$\text{Mr} = \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

$$267,6454 = \frac{\text{gr}}{0,01}$$

$$\text{gram} = 26,7654 \text{ gr}$$

B. Berat Kalium Permanganat (KMnO_4)

$$\text{Mr} = \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

$$158,0376 = \frac{\text{gr}}{0,01}$$

$$\text{gram} = 1,5803 \text{ gr}$$

4. Perhitungan Nilai Konversi Reaksi Modifikasi

a. Modifikasi reaksi 30 menit

$$\text{Bobot sampel} + \text{bobot kosong} = 10,6691 \text{ gr}$$

$$\text{Bobot kosong} = 9,4203 \text{ gr}$$

$$\text{Bobot sampel} = 1,2488 \text{ gr}$$

$$\text{Nilai konversi} = 1,2488 / 2,7641 \times 100\% = 45,1 \%$$

b. Modifikasi reaksi 45 menit

$$\text{Bobot sampel} + \text{bobot kosong} = 10,0302 \text{ gr}$$

$$\text{Bobot kosong} = 9,4803 \text{ gr}$$

$$\text{Bobot sampel} = 0,5499 \text{ gr}$$

$$\text{Nilai konversi} = 0,5499 / 2,7643 \times 100\% = 19,8 \%$$

c. Modifikasi reaksi 60 menit

$$\text{Bobot sampel} + \text{bobot kosong} = 10,1682 \text{ gr}$$

Bobot kosong	= 9,1590 gr
Bobot sampel	= 1,0092 gr
Nilai konversi	= $1,0092/2,7645 \times 100\% = 36,5 \%$

d. Modifikasi reaksi 75 menit

Bobot sampel + bobot kosong	= 9,9896 gr
Bobot kosong	= 9,2307 gr
Bobot sampel	= 0,7588 gr
Nilai konversi	= $0,7588/2,7644 \times 100\% = 27,4 \%$

e. Modifikasi reaksi 90 menit

Bobot sampel + bobot kosong	= 9,7645 gr
Bobot kosong	= 9,2307 gr
Bobot sampel	= 0,5338 gr
Nilai konversi	= $0,5338/2,7644 \times 100\% = 19,3 \%$

5. Perhitungan Densitas Biodiesel

Bobot piknometer + air (b)	: 71,9508 gram
Bobot piknometer kosong (a)	: 23,9508 gram
Bobot air (b – a)	: 48 gram
Bobot piknometer + biodiesel (c)	: 63,5301 gram
Bobot piknometer kosong (a)	: 23,8873 gram
Bobot biodiesel (c – a)	: 39, 6428 gram

$$Sg^t = \frac{(c-a)gram}{(b-a)gram} = \frac{39,6428 gram}{48gram} = 0,82589$$

$$\begin{aligned}
 d^t_a &= Sg^t + d^t_{aq} \\
 &= 0,825891 \times 0,997044 \text{ gram/cm}^3 \\
 &= 0,823449 \text{ gram/cm}^3 \\
 &= 0,8235 \text{ gram/cm}^3
 \end{aligned}$$

6. Penentuan Viskositas Biodiesel

$$T = 40^\circ\text{C}$$

$$t \text{ biodiesel} = 0,88 \text{ s}$$

$$t \text{ aquades} = 1,02 \text{ s}$$

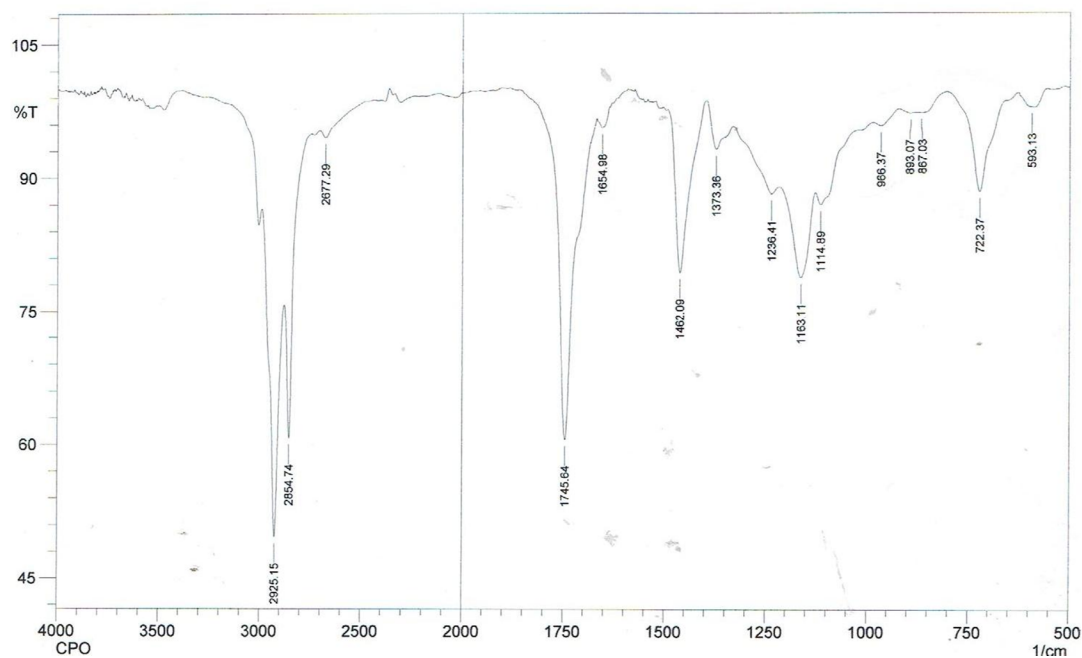
$$\rho \text{ air} = 0,998 \text{ gram/cm}^3$$

$$\rho \text{ biodiesel} = 0,8235 \text{ gram/cm}^3$$

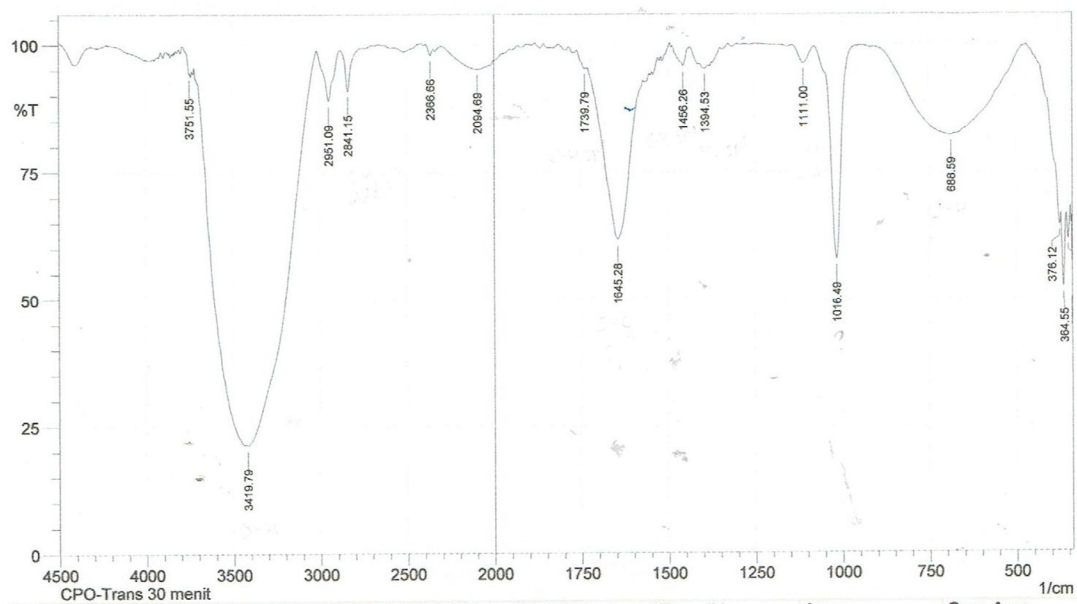
$$\begin{aligned}
 \mu \text{ biodiesel} &= \mu \text{ air } P = \frac{\rho \text{ air } \times t \text{ air}}{\rho \text{ biodiesel } \times t \text{ biodiesel}} \\
 &= 1,009 \text{ P} = \frac{0,998 \frac{g}{cm^3} \times 0,88 \text{ s}}{0,8235 \frac{g}{cm^3} \times 1,02 \text{ s}} \\
 &= 1,009 \text{ P} = \frac{0,87824}{0,83997} \\
 &= 0,96503
 \end{aligned}$$

Lampiran 5. Gambar Spektrum Gugus-Gugus Fungsi Hasil Modifikasi

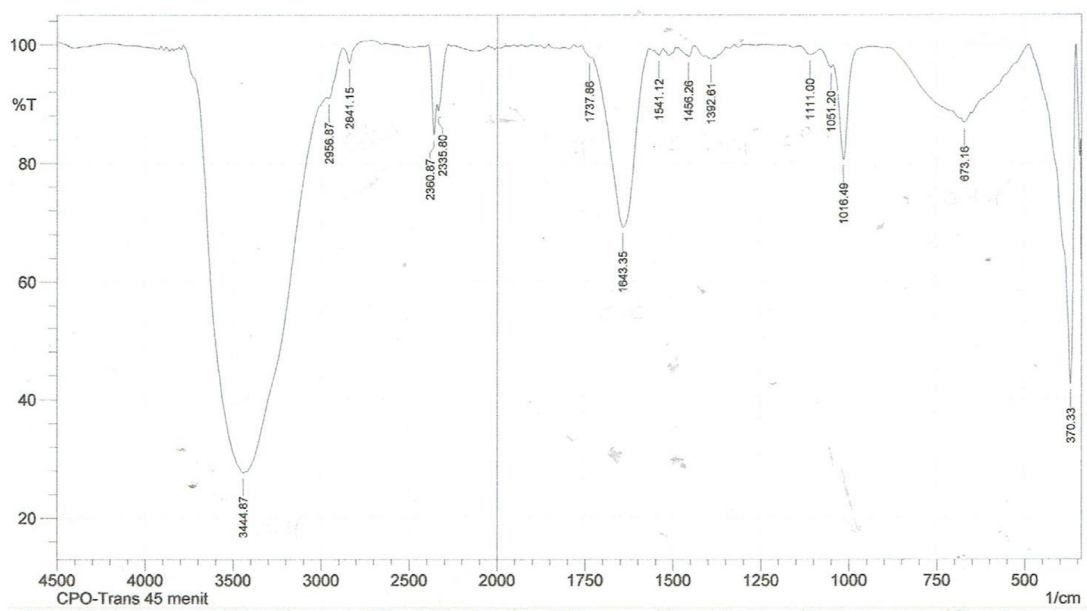
Minyak CPO Murni



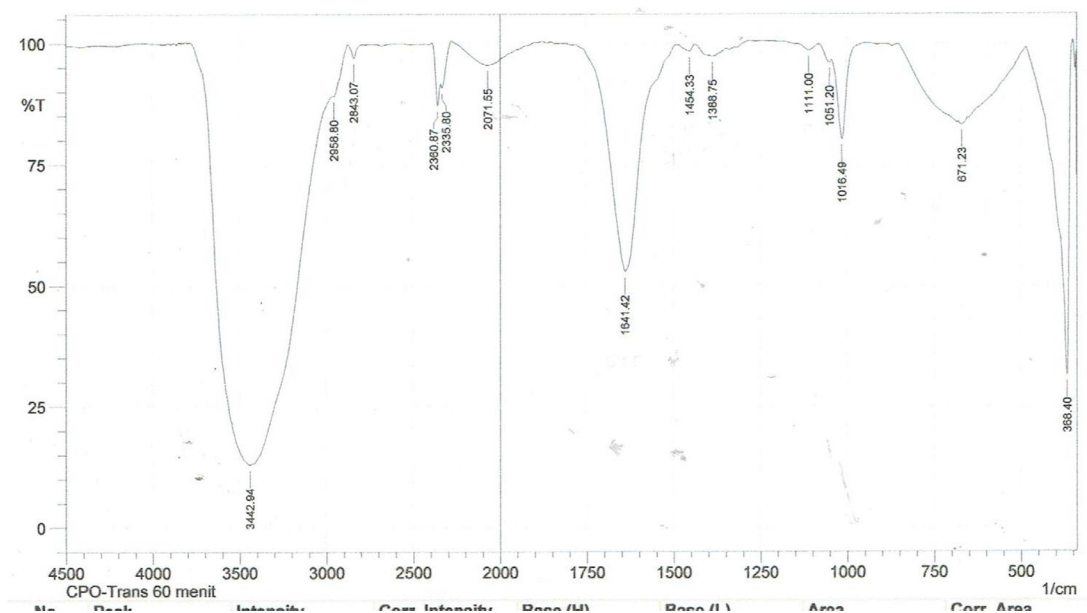
Waktu Reaksi 30 Menit



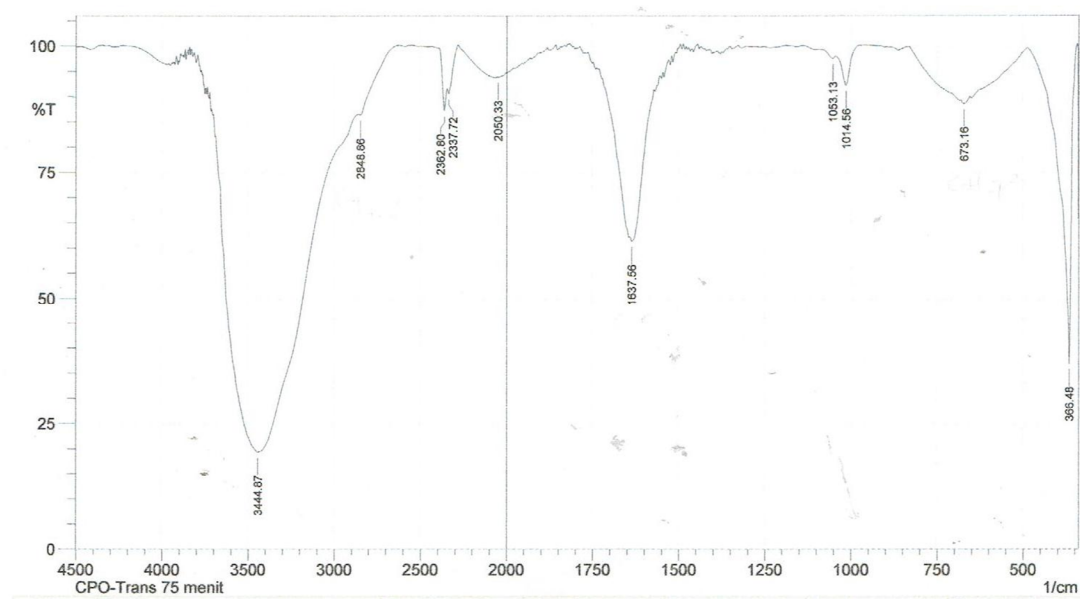
Waktu Reaksi 45 Menit



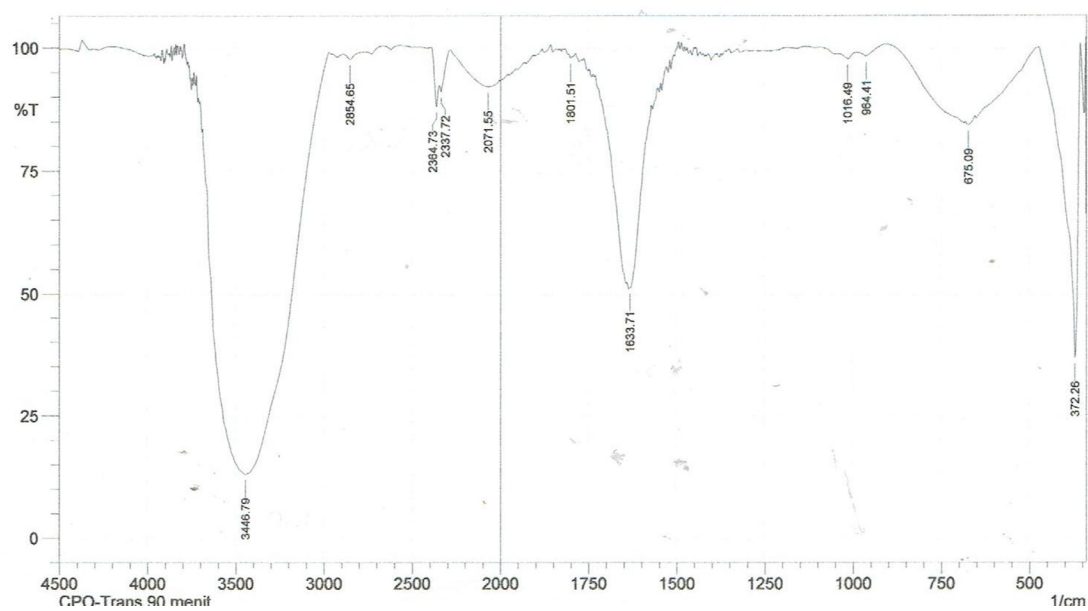
Waktu Reaksi 60 Menit



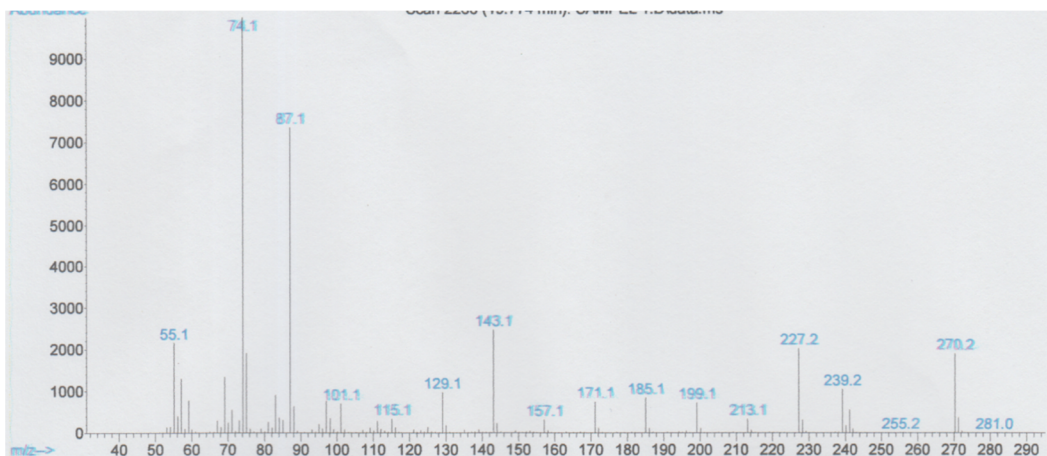
Waktu Reaksi 75 Menit



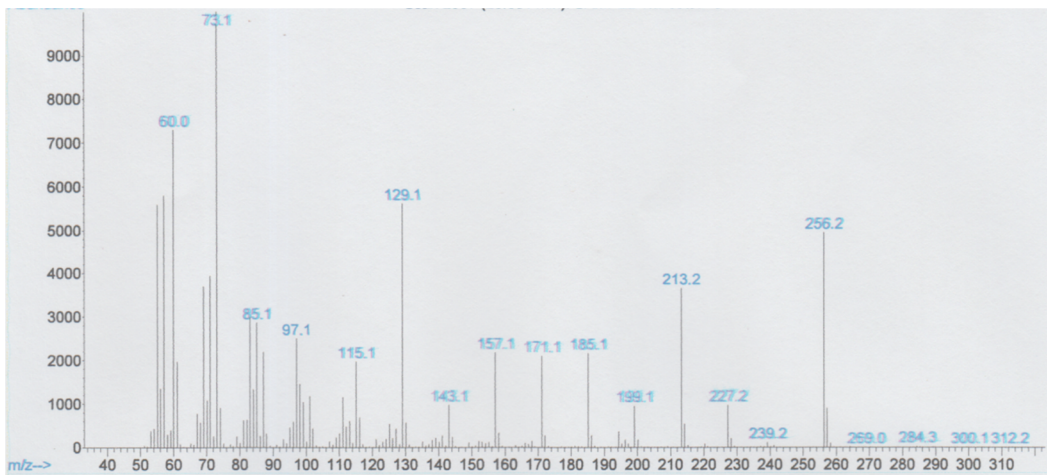
Waktu Reaksi 90 Menit



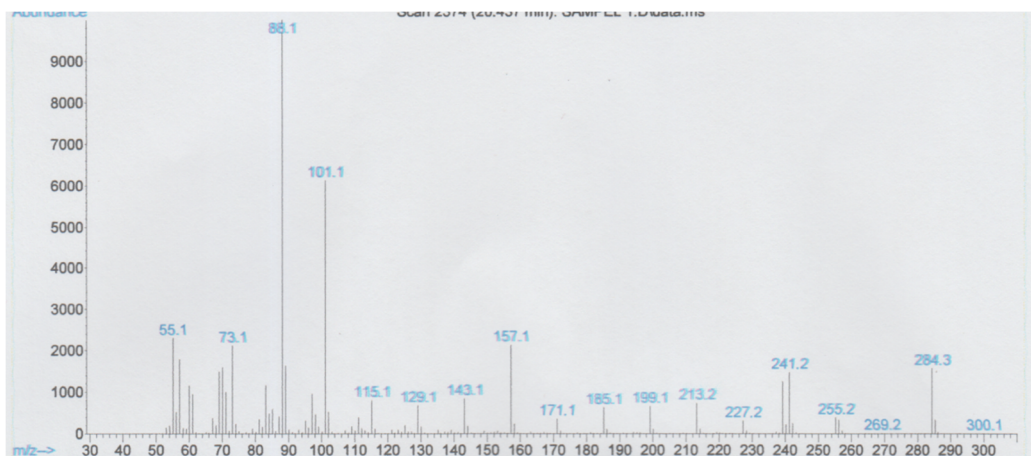
**Lampiran 6. Gambar Spektrum Massa Tiap Komponen Produk Modifikasi
Modifikasi Biodiesel Reaksi 30 Menit**



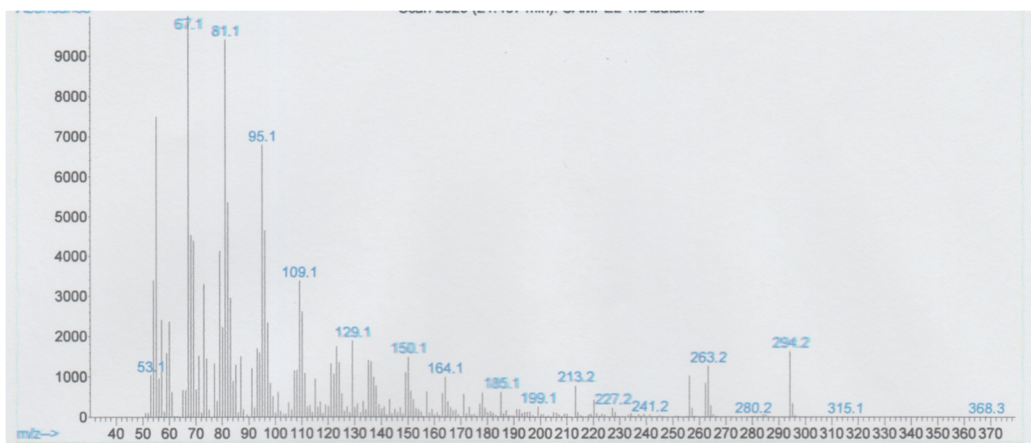
Metil Palmitat



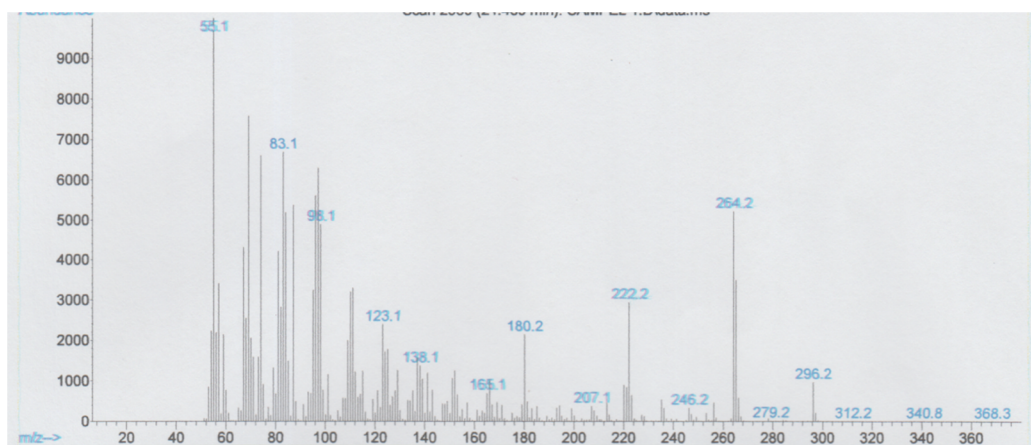
Asam Palmitat



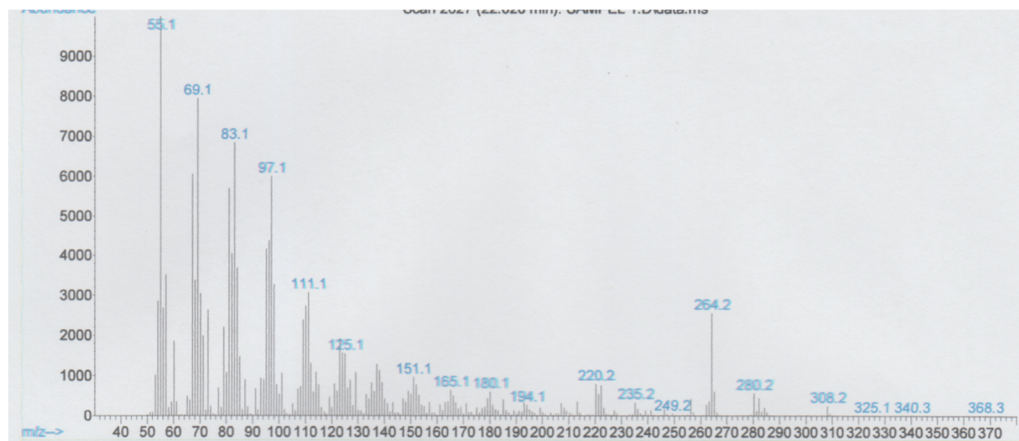
Etil Palmitat



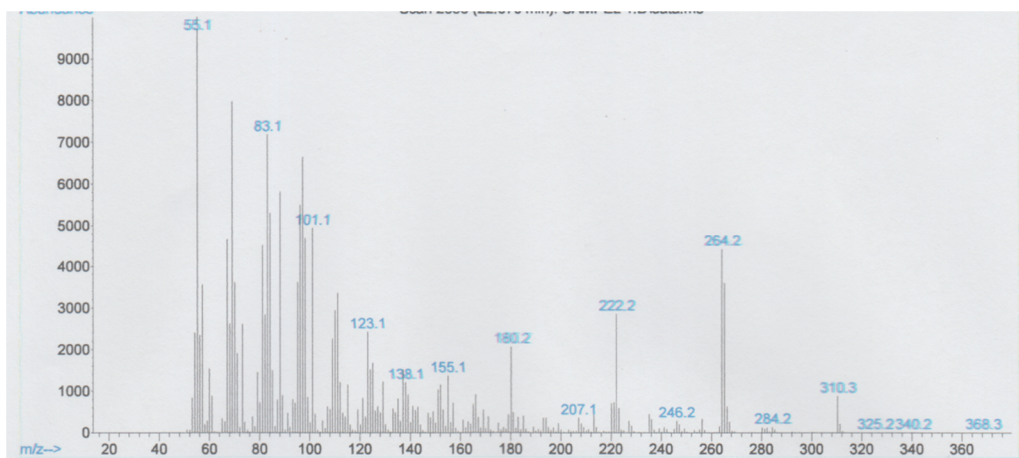
Metil Linoleat



Metil Oleat

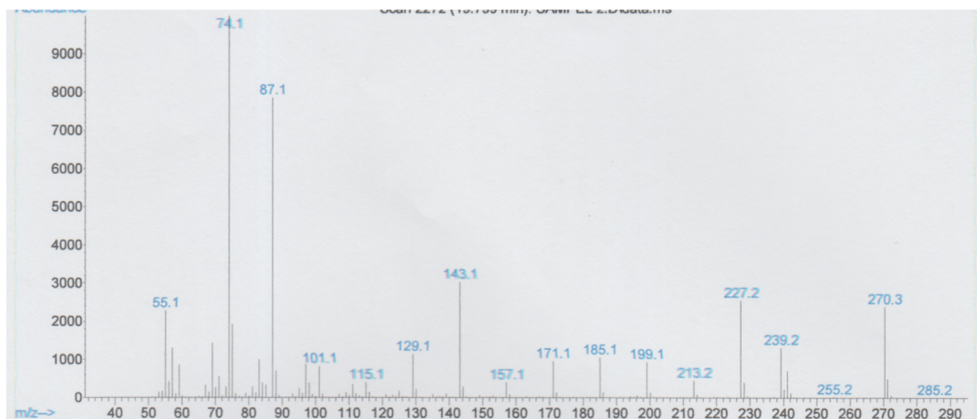


Asam Oleat

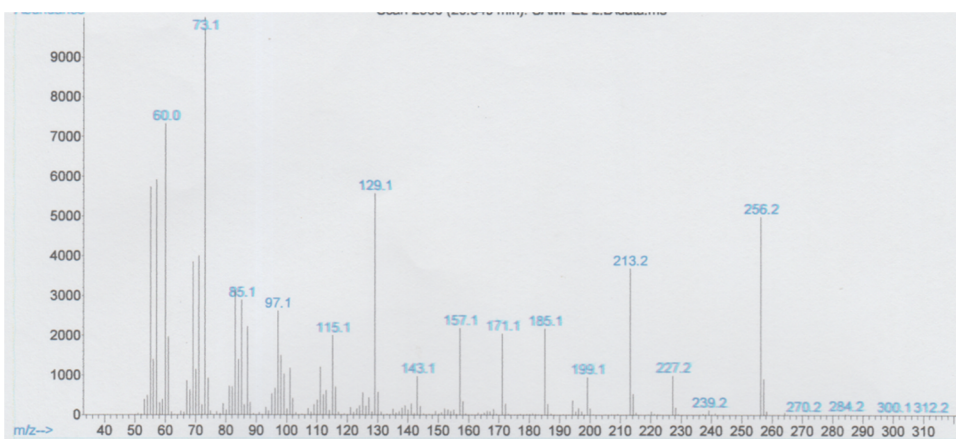


Etil Oleat

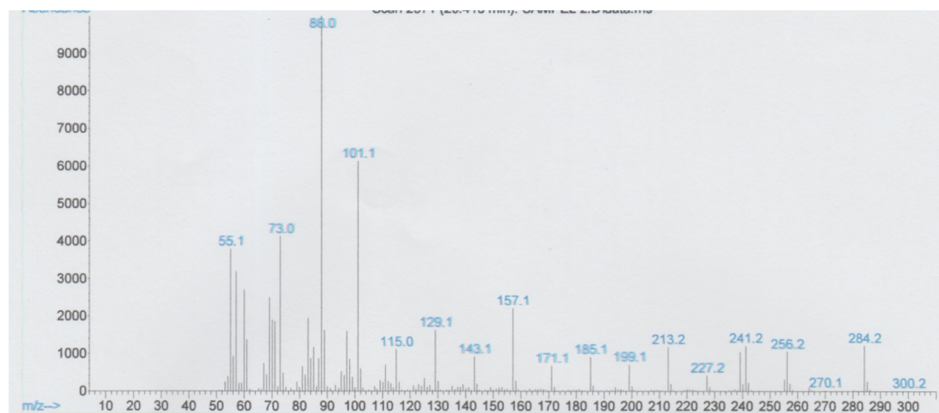
Modifikasi Biodiesel Reaksi 45 Menit



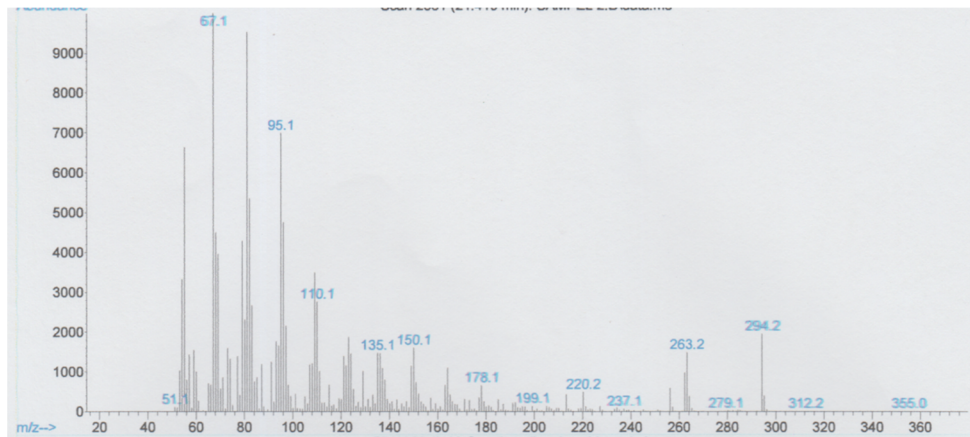
Metil Palmitat



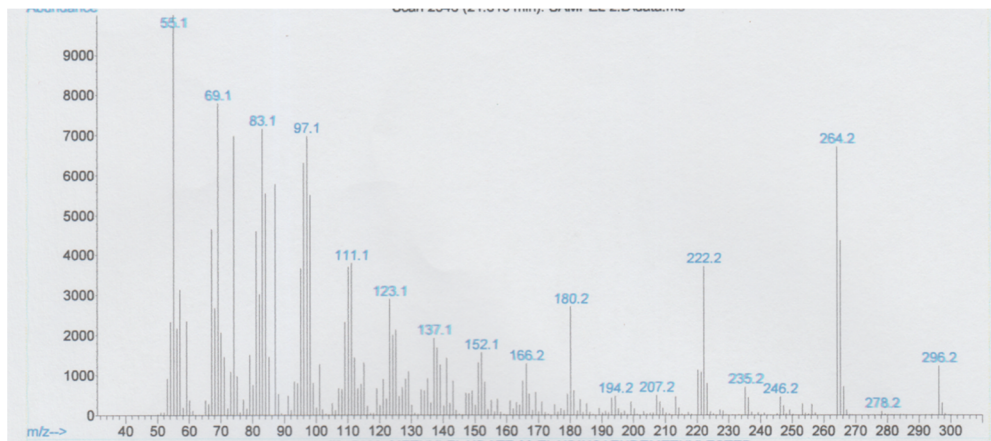
Asam Palmitat



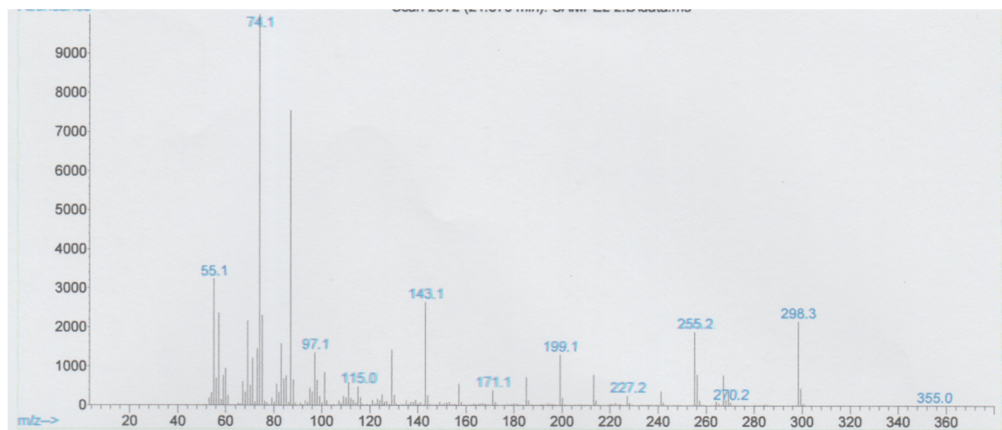
Etil Palmitat



Asam 8,11-Oktadekadienoat, Metil Ester

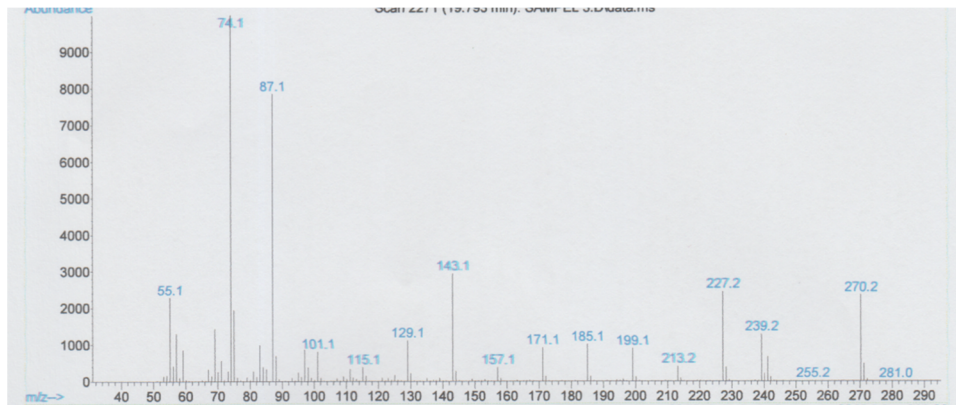


Asam Oleat

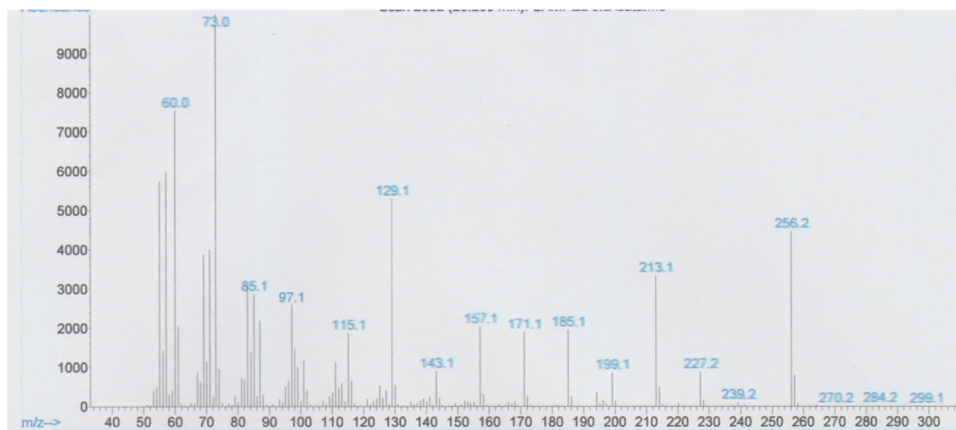


Metil Stearat

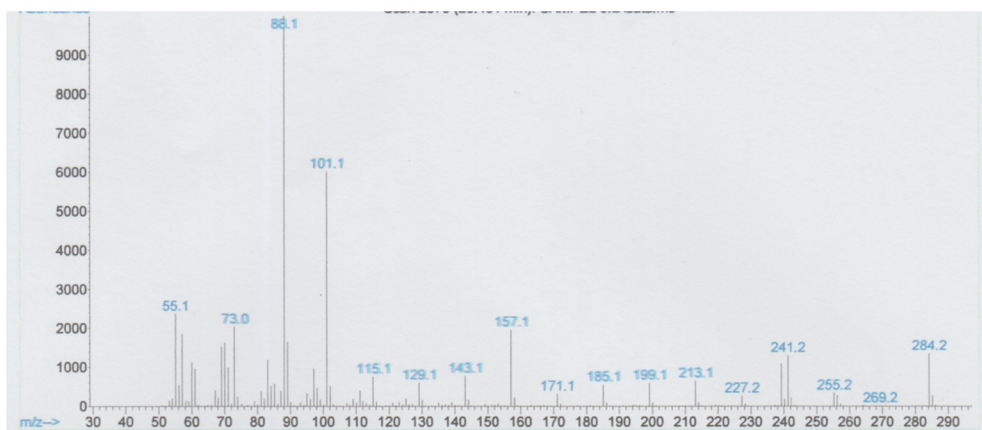
Modifikasi Biodiesel Reaksi 60 Menit



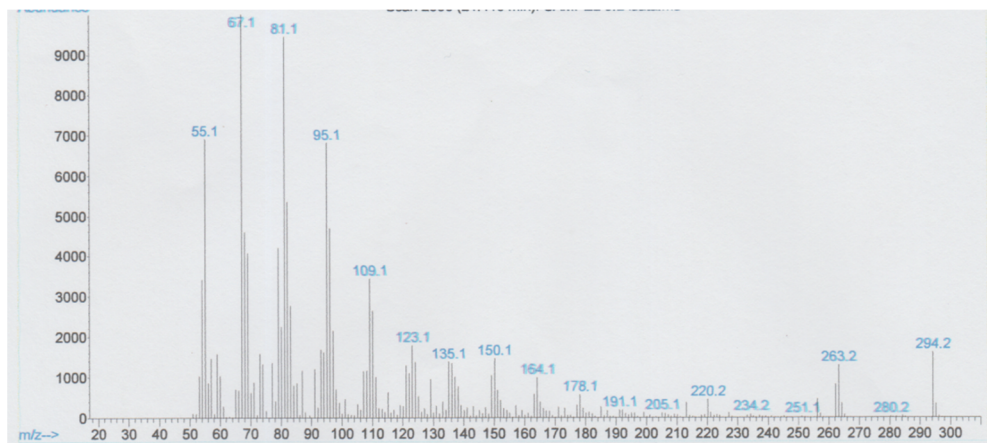
Metil Palmitat



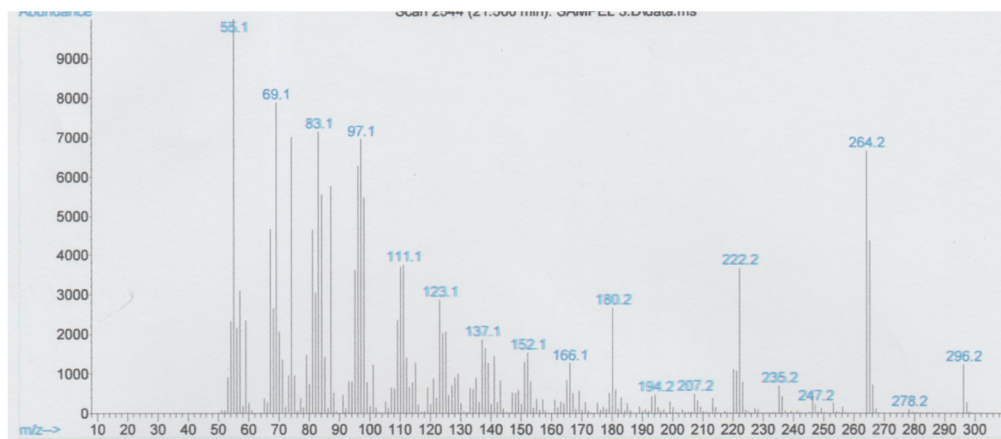
Asam Palmitat



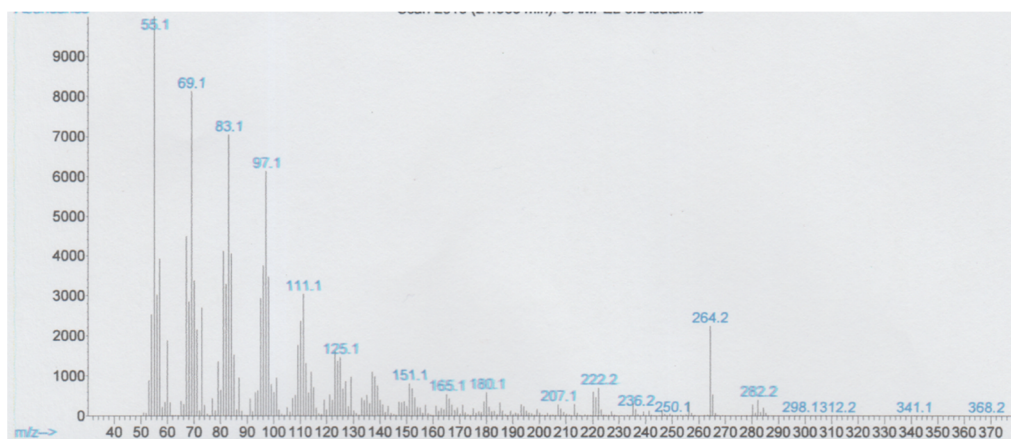
Etil Palmitat



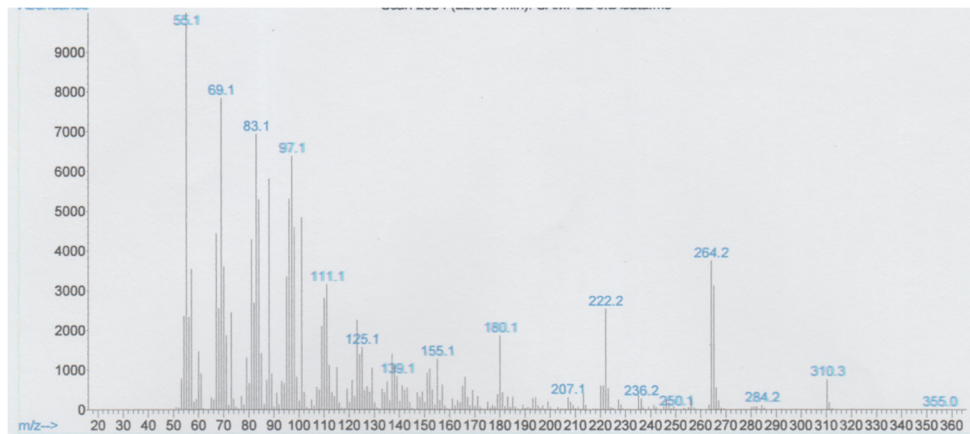
Asam 8,11-Oktadekadienoat



Metil Oleat

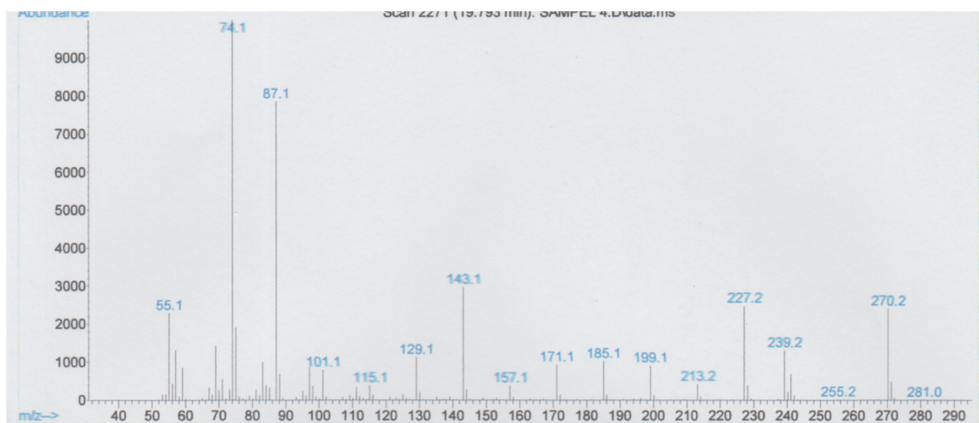


Asam Oleat

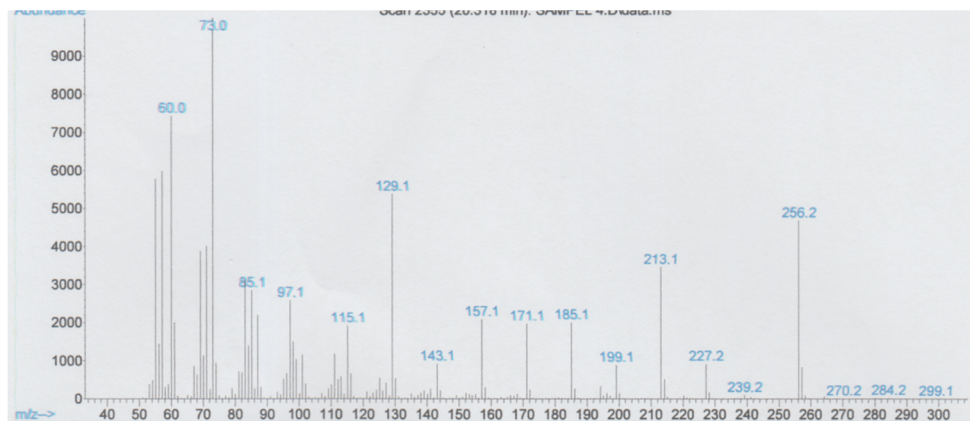


Etil Oleat

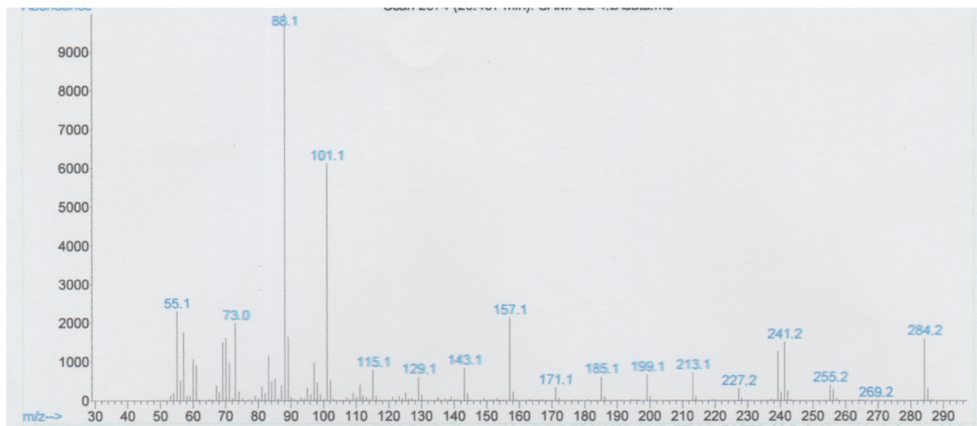
Modifikasi Biodiesel Reaksi 75 Menit



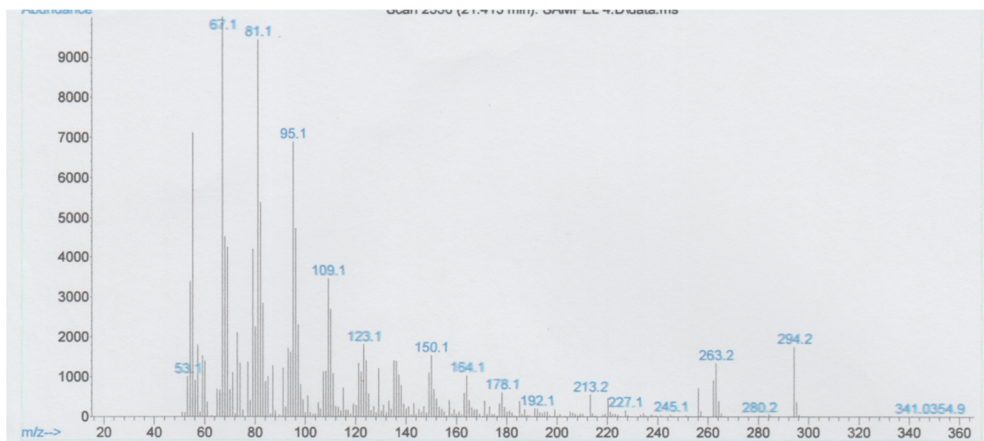
Metil Palmitat



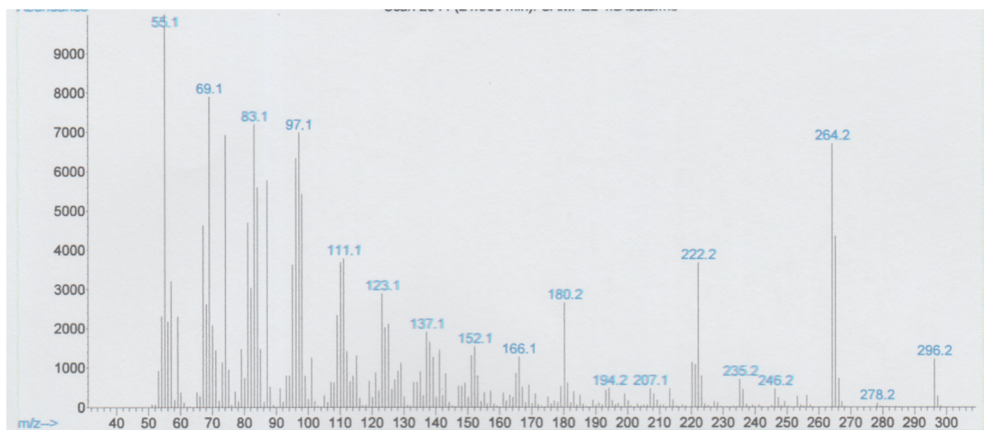
Asam Palmitat



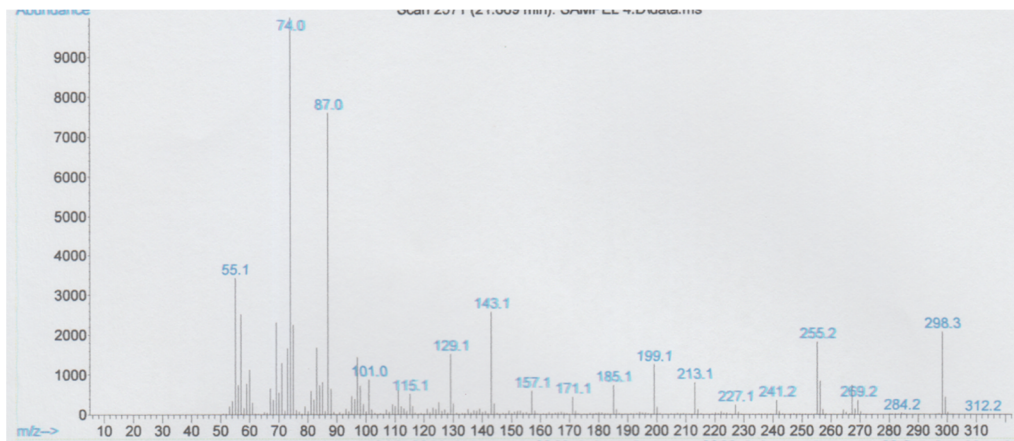
Etil Palmitat



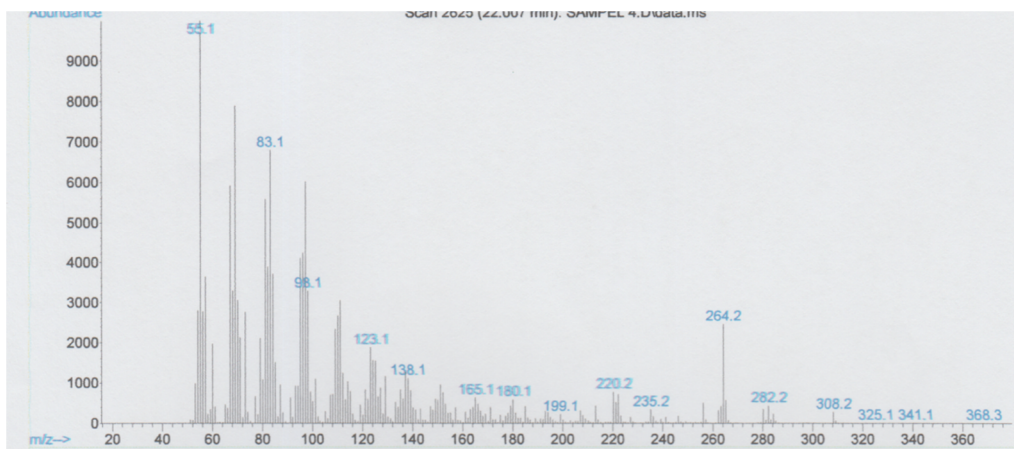
Asam 10,13-Oktadekadienoat



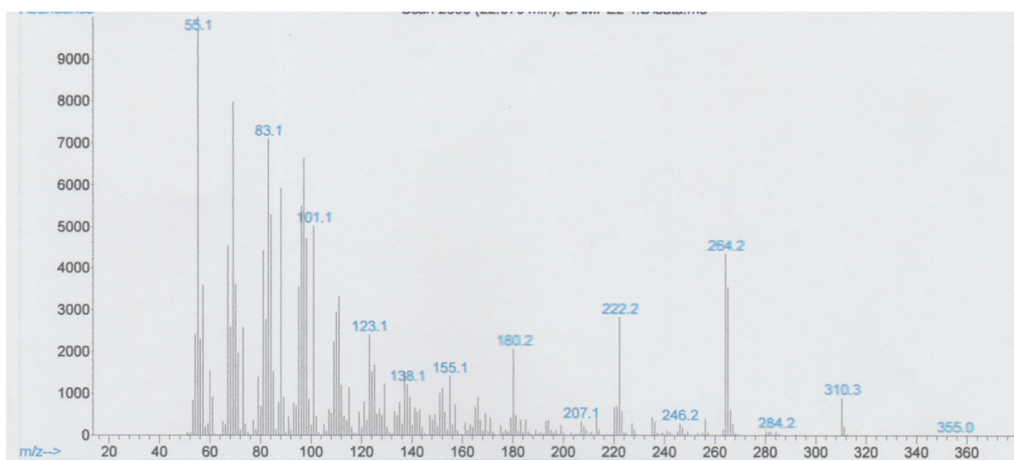
Asam 8-Oktadekanoat



Metil Stearat

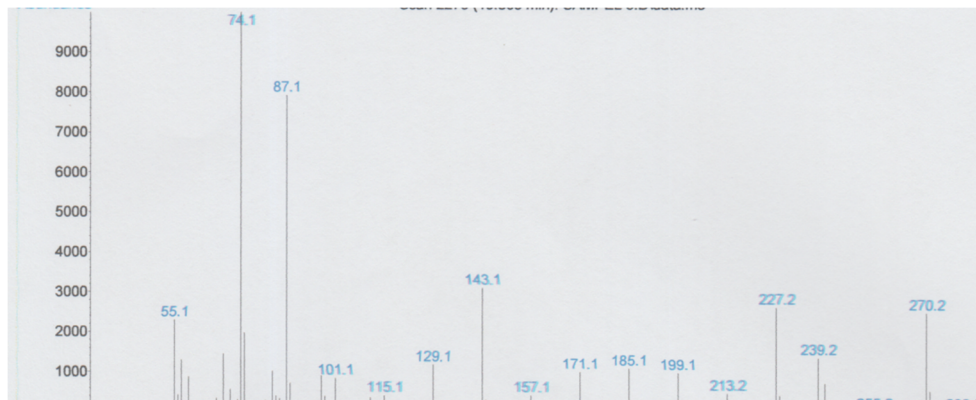


Asam Oleat

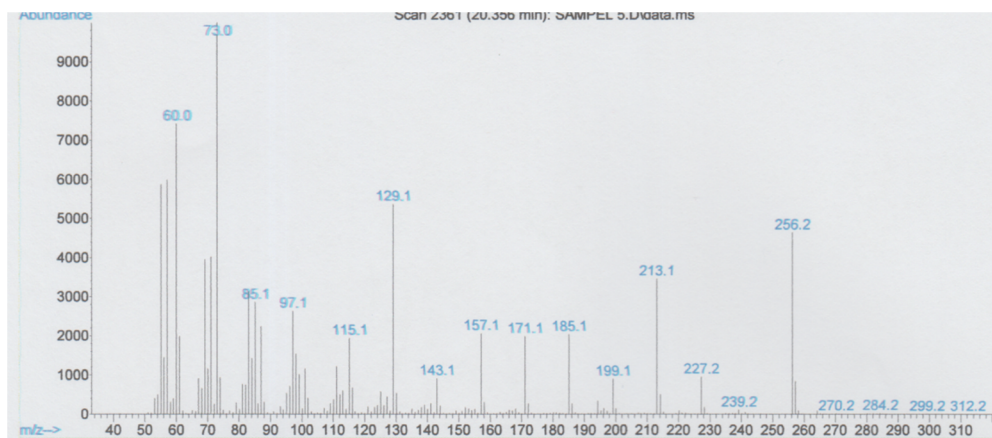


Etil Oleat

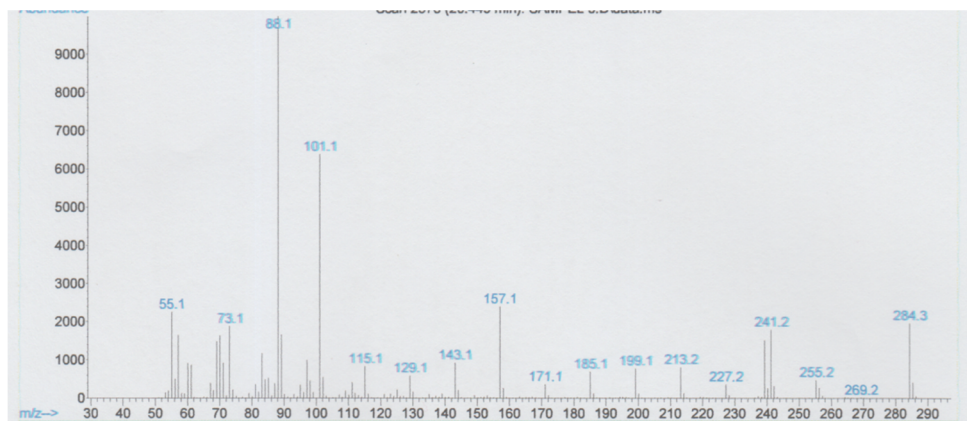
Modifikasi Biodiesel Waktu 90 Menit



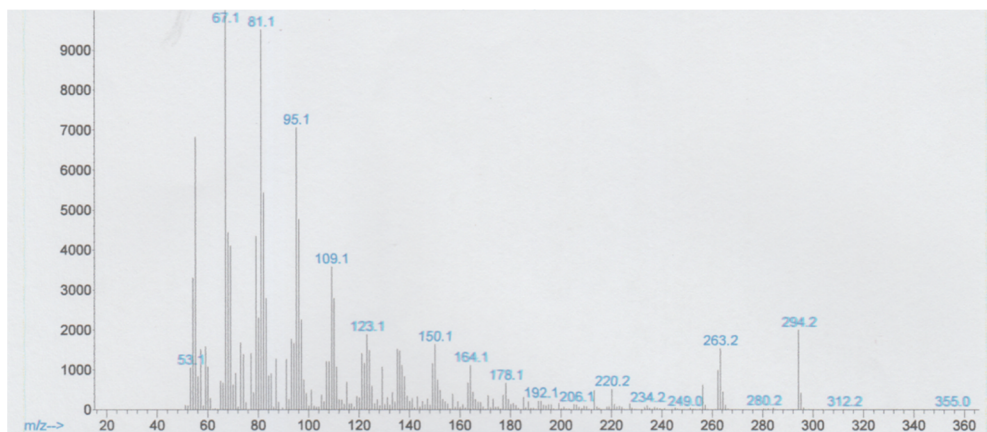
Metil Palmitat



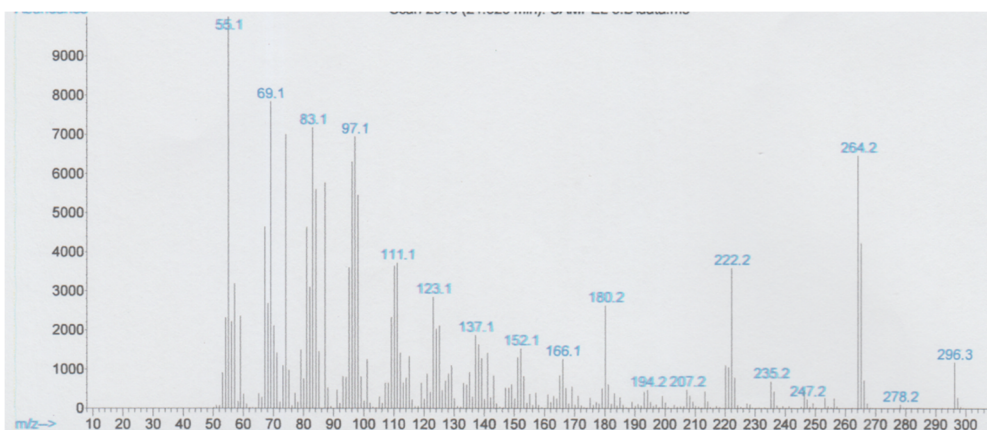
Asam Palmitat



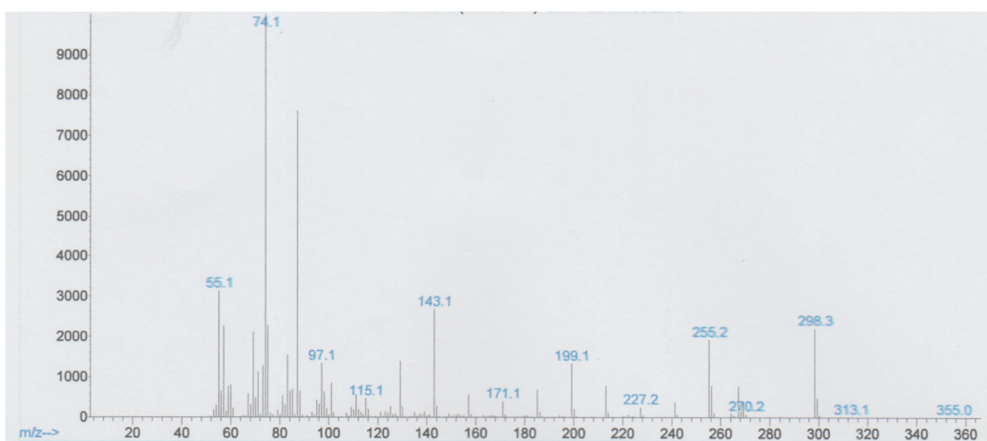
Etil Palmitat



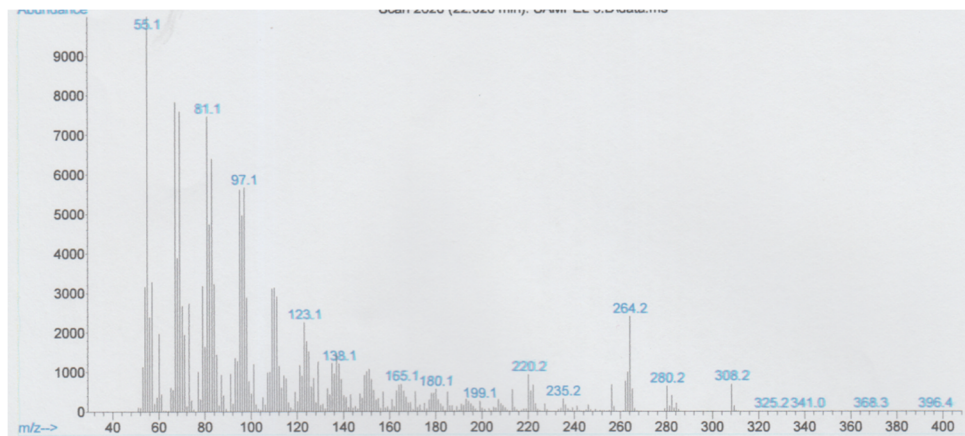
Asam 8,11-Oktadekanoat



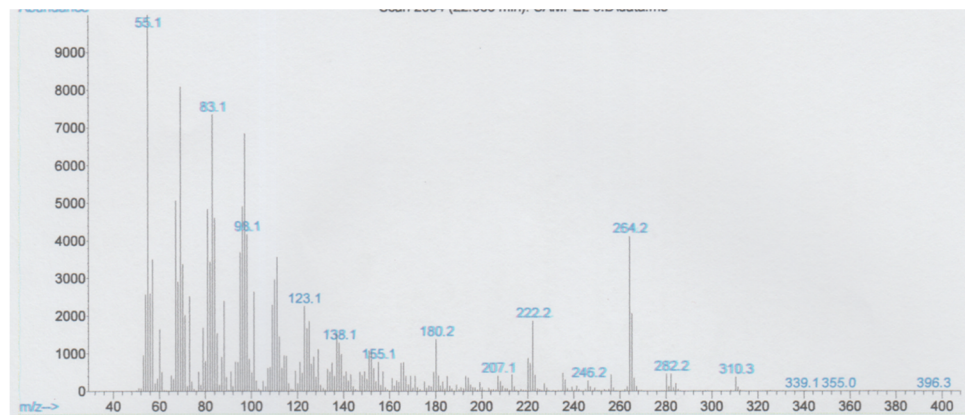
Metil Linoleat



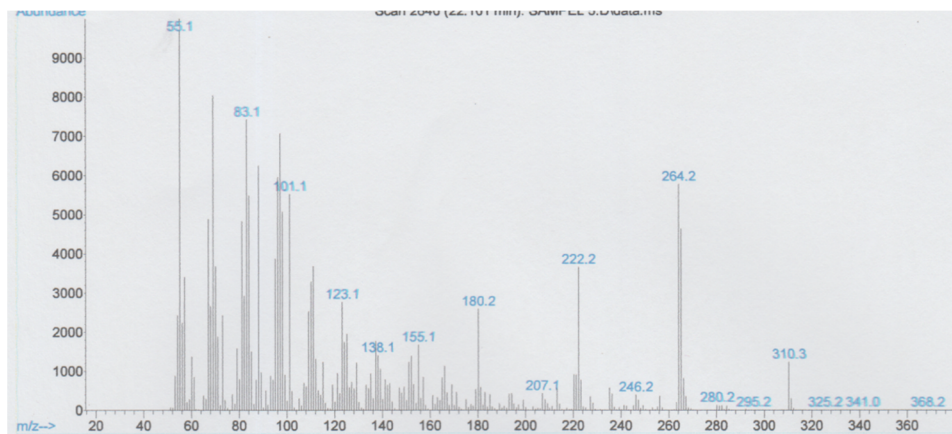
Asam Linoleat



Asam Linoleat Etil Ester



Asam Oleat



Etil Oleat

Lampiran 7. Dokumentasi Penelitian

1. Preparasi Minyak



Diperas



Disaring

2. Karbonisasi



Timbang karbon



Masukkan dalam minyak



Aduk



Masukkan dalam botol

3. Uji Kadar FFA



Timbang minyak



Tambahkan alcohol



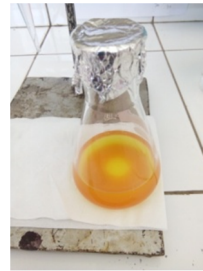
Tambahkan indikator PP



Panaskan



Titrasi dengan KOH



Kuning kehijauan

4. Transesterifikasi



Timbang minyak



Timbang KOH



Timbang etanol



Campurkan



Ultrasonik



Diamkan 1x24 jam

5. Pemurnian Biodiesel



Timbang biodiesel



Timbang talc



Pengadukan



Saring



Panaskan



Hasil

6. Modifikasi Biodiesel

a. 30 menit



Timbang biodiesel



Timbang KMnO_4



Panaskan



Ultrasonik

b. 45 menit



Biodiesel



KMnO₄



Ultrasonik

c. 60 menit



Biodiesel



KMnO₄



Ultrasonik

d. 75 menit



Biodiesel



KMnO₄



Ultrasonik

e. 90 menit



Biodiesel



KMnO₄



Ultrasonik

7. Uji Penentuan Densitas



Pikno kosong



Pikno + air



Pikno kosong



Pikno + biodiesel

8. Uji Viskositas

